

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 FDA-201PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/08906	国際出願日 (日.月.年) 15.12.00	優先日 (日.月.年) 17.12.99
出願人(氏名又は名称) ダイセル化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



1  
2  
3  
4



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C0G59/68, C08L63/00, C08L33/14, C09D163/00, C09D133/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C0G59/68-72, C08L63/00-10, C08L33/14, C09D163/00-10, C09D133/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 726279, A2 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 14.8月.1996 (14.08.96), クレーム & JP, 8-262221, A, 特許請求の範囲 & US, 5650233, A & US, 5677385, A	1-42
A	EP, 846739, A2 (KANSAI PAINT CO. LTD.), 10.6月.1998 (10.06.98), クレーム, 第6頁第16-39行, 第17頁第19行-第24頁第2行 & JP, 10-219186, A, 特許請求の範囲, [0081]-[0082]段落 & JP, 11-61034, A, 特許請求の範囲, [0041] & US, 6015848, A	1-42

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.04.01

国際調査報告の発送日

10.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

印

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455





(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 6 月 21 日 (21.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/44344 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 59/68, C08L 63/00, 33/14, C09D 163/00, 133/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08906
- (22) 国際出願日: 2000 年 12 月 15 日 (15.12.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平 11/359235 1999 年 12 月 17 日 (17.12.1999) JP  
特願平 11/359307 1999 年 12 月 17 日 (17.12.1999) JP  
特願平 11/359343 1999 年 12 月 17 日 (17.12.1999) JP  
特願平 11/359369 1999 年 12 月 17 日 (17.12.1999) JP  
特願平 11/359391 1999 年 12 月 17 日 (17.12.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高井英行 (TAKAI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県大竹市玖波4-4-1 Hiroshima (JP). 三宅弘人 (MIYAKE, Hiroto) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県大竹市玖波6-8-2 Hiroshima (JP). 圓尾且也 (MARUO, Katsuya) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県大竹市玖波4-13-5 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 三浦良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目4番地 クロスサード麹町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND COATED OBJECT MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、その製造方法、及びそれを用いた塗装物

(57) Abstract: A curable resin composition which comprises an ionically polymerizable epoxy compound having a viscosity at 25°C of 1,000 cP or lower, an acrylic resin having ionically polymerizable functional groups, and a thermally activable ionic-polymerization catalyst which can be dissolved and precipitated by heating and cooling respectively. The curable resin composition has excellent storage stability and gives a cured coating film excellent in heat resistance, stain resistance, and fouling substance removability or in marring resistance, electrical insulating properties, etc. With this composition, an excellent coated object is obtained which has excellent properties including a reduced temperature dependence of volume resistivity. The composition is hence widely usable industrially.

(57) 要約:

イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000 cP以下のエポキシ化合物、イオン重合性の官能基を有するアクリル樹脂、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒からなる硬化性樹脂組成物、その製造方法、及び該硬化性樹脂組成物を用いた塗装物を提供する。

この硬化性樹脂組成物は、保存安定性に優れ、その硬化塗膜は、耐熱性、耐汚染性、汚染物質除去性、又は耐擦傷性、電気絶縁性等に優れ、体積抵抗率の温度依存性が小さい等、優れた塗装物が得られ、産業上の利用範囲は広い。

WO 01/44344 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

硬化性樹脂組成物、その製造方法、及びそれを用いた塗装物

## 技術分野

本発明（i）は、特定のエポキシ化合物、特定のアクリル樹脂、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒からなる硬化性樹脂組成物、その製造方法、および該組成物を塗布、硬化させてなる塗装物に関する。

本発明（ii）は、脂環エポキシ基を有するエポキシ化合物、エポキシ基含有アクリル樹脂、及び熱活性化イオン重合触媒からなる車輛の塗装に使用される溶剤系塗料組成物の関するものである。

本発明（iii）は、特定のイオン重合性を有するモノマー、イオン重合性を有する高分子化合物、及び、熱活性化イオン重合触媒からなる多層プリント配線板用樹脂組成物、および該組成物を硬化させてなる層間絶縁樹脂層を有する多層プリント配線板に関する。

本発明（iv）は、特定のエポキシ化合物及び、熱活性化イオン重合触媒からなる硬化性樹脂組成物、それを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタ、及び液晶表示装置に関する。

本発明（v）は、特定のエポキシ化合物、特定のオキセタン化合物、及び、熱活性化イオン重合触媒からなる硬化性樹脂組成物、又は、さらに特定のアクリル樹脂を含んでなる硬化性樹脂組成物、並びに、該組成物を塗布、硬化させてなる塗装物に関する。

## 背景技術

従来、エポキシ化合物を紫外線や熱により短時間で架橋硬化させる方法としては、イオン重合性組成物が知られている。これらの組成物の塗膜物性を向上させるために各種の化合物を併用する方法が検討されてきている。

このようなイオン硬化、特にカチオン硬化の系は、金属やプラスチックのコーティングに用いることができ、近年では、金属缶やプラスチックフィルム被覆被覆金属缶用の被覆用途に検討されている。

しかし、これらのイオン触媒を配合した組成物は、貯蔵安定性があまりよくないためさまざまな手法が検討されている。たとえば、特開平6-73163号公報には、有機ホスフィンをポリマーで粒子状に包んだマイクロカプセルにする方法が提案されている。またゼオライトのような空孔を有する化合物に吸着させて一液保存性を達成する方法がある。しかし、これらの触媒系は、後述する潜在性が不十分であり、不均一系であるため含浸などの方法に使用せず用途が限定されてしまう。また、硬化樹脂が不均一になりやすいなどの欠点を有している。

一方、酸触媒の活性を一時的に抑制し、加熱硬化時にこれを開裂させることにより再び活性を示す、熱潜在性触媒を用いる方法が広く検討されている。このような潜在性触媒としては、たとえば、特公昭52-770号公報に、酸-塩基の中和反応を利用し活性プロトンブロックしたものや、アルコール類とのエステル化反応を利用して活性プロトンブロックしたものが知られている。また、特開昭62-192427号公報に、オニウム塩の熱分解によって活性なベンジルカチオンを生成する熱潜在性触媒としてベンジルスルホニウム塩型やベンジルピリジニウム塩型のものが知られている。

さらに、市販されている熱潜在性触媒としては、ルイス酸である三弗化ホウ素モノエチルアミン錯体、三弗化ホウ素ピリジニウム錯体が挙げられる。

しかし、酸-塩基の中和反応を利用したものや、酸とアルコール類とのエステル化反応を利用したものでは、適度な解離温度と触媒自身の熱安定性とを両立させた熱潜在性酸触媒を得ることが困難である。また、ベンジルスルホニウム塩型やベンジルピリジニウム塩型ものものは、比較的貯蔵安定性に優れるものの十分ではなく、特に反応性の高い脂環式エポキシ類に用いると貯蔵安定性が悪い。

このように、エポキシ樹脂の硬化触媒に関しては、従来の触媒を用いた場合には、触媒を硬化性樹脂成分としてのエポキシ樹脂に混合した直後から、室温であ

っても反応が徐々に進行する。そのため、エポキシ樹脂組成物は、保存期間が限定されてしまい、その期間内に使用してしまわなければならない。

一方、カチオン重合性ビニル化合物のカチオン重合触媒に関しては、従来よりBF<sub>3</sub>などLewis酸類が知られているが、こうした重合触媒は、室温程度の温度でも反応が生じて貯蔵安定性が極めて悪い。また、重合反応がうまく制御できず得られた樹脂の重合度も小さい。ビニル化合物を重合させるには、適切な溶媒に溶解したモノマーを所定の極低温まで冷却した後、触媒を投入して重合させる。しかし、重合反応を極低温で行うには操作が煩雑であり、費用もかかる。

また、従来の触媒を使用すると、本発明(i)～(v)で使用するエポキシ化合物やアクリル樹脂の硬化がイオン反応により起こるため、反応後にイオン性触媒が硬化樹脂中に残存し、樹脂の電気絶縁性を大きく低下させるという問題点がある。

また、自動車等の車輛塗装は、金属やプラスチックの外板に、カチオン電着塗料、中塗塗料を塗装し、上塗塗料として、不透明着色塗料、透明着色塗料及びクリヤ塗料を塗装する。車輛は、屋外に放置されると、夏期に50～70℃程度になり、塗膜が軟化して、劣化されやすくなる。従って、特に上塗り塗膜には、耐熱性、耐汚染性、耐擦傷性等が要求される。

上記上塗り塗料、特にクリヤ塗料としては、水酸基含有アクリル樹脂とメラミン樹脂からなる溶剤系塗料組成物が使用されているが、その塗膜は、耐候性および仕上り外観は良いが、耐酸性雨性が十分ではない。

耐酸性雨性を改良した塗料として、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有樹脂とを主成分とする溶剤系塗料（酸エポキシ型塗料）が使用されているが、耐汚染性が劣っており、また、土砂、排気成分、動植物に起因する汚染物質、鉄粉等が付着、浸透したりして汚染されやすい。

一方、エポキシ化合物を紫外線や熱により短時間で架橋硬化させる方法としては、イオン重合性組成物が知られている。

しかし、これらのイオン触媒を配合した組成物は、貯蔵安定性があまりよくな

いために、上記において詳細に説明した如く、さまざまな方法が検討されているが、未だ十分満足すべきものは見当たらない。

また近年、電子・情報技術の進歩に伴い大型コンピューターなどの電子機器に対する高密度化あるいは演算機能の高速化が進められている。その結果、プリント配線板においても高密度化を目的として、配線回路が多層に形成された多層プリント配線板が脚光を浴びてきた。

多層プリント配線板は、電子機器の小型化、多機能化が進み、更に高密度化の方向に移行している。即ち、回路の細線化、ビアホール（ビアホールともいう。）の小径化、薄型化、高多層化等の方向に進んでいる。

従来、多層プリント配線板の製造においては、回路作製された内層回路基板上に、ガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸して半硬化させたプリプレグシートを1枚以上重ね、更にその上に銅箔を重ねて、熱盤プレスにより加熱一体成形するという工程を経ている。しかし、この工程では含浸樹脂を熱により再流動させて一定圧力下で硬化させるため、均一に硬化成形するには1～1.5時間は必要であり、製造工程が長くなるが、その上、多層積層プレス及びガラスクロスプリプレグのコスト等により高コストとなっている。加えてガラスクロスに樹脂を含浸させる方法のため層間厚の極薄化も困難であった。

近年、これらの問題を解決するため、熱盤プレスによる加熱加圧成形を行わず、層間絶縁材料にガラスクロスを用いない、ビルドアップ方式による多層プリント配線板の技術が改めて注目されている。

一般に層間絶縁層である接着剤のフィルム化や巻物化の手法としては、ゴム系化合物やポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、ポリエステル樹脂などを配合しているが、これらの成分は多層プリント配線板としての熱的性能を著しく低下させる。

ビルドアップ方式による多層プリント配線板において、銅箔の粗面化面に絶縁樹脂層を形成した銅張絶縁シートを用いた場合や、ガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸して半硬化させたプリプレグシートの代わりに、フィルム状の層間絶

縁樹脂層を用いた場合、プリプレグで層間絶縁樹脂層を形成する方法と比べて作業効率が著しく向上する。

しかし、この方法では、内層回路板の絶縁基板と回路との段差部分にある空気を完全に除去することができず、この空隙が絶縁不良やハンダ耐熱性悪化の原因となり、また、層間剥離が生じることもあり問題となっている。

それを防止するためには、減圧の環境下でラミネートを行わねばならず、特殊な設備が必要になってくる。また、ラミネートした絶縁層が内層回路基板の絶縁基板と回路との段差に追従するため、表面平滑性が得られず、部品実装時にハンダ付け不良等が発生したり、エッチングレジスト形成工程でレジストの剥離、パターン現像度低下が発生して安定したレジスト形成ができない等の問題もあった。

また、層間の導通を担う表面バイアホールが必要となっており表面バイアホールはメカニカルドリルで加工すると、直径約300 $\mu$ mのホール加工が限界であり、それ以下になると穴位置精度、ドリル寿命などの問題がでてくる。

従来のように、ガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸してプリプレグを作成し、プレスによって加熱加圧硬化を行い、メカニカルドリルにて表面バイアホールを形成する方法では、ガラスクロスを使用するために、高コストであることや、極薄化できない問題、メカニカルドリルで表面バイアホールを形成するため、ファイン化できない問題などがある。

これらの問題を解決するためには、パターンニングされた内層材の両面又は片面に、ガラスクロスを含まない感光性の層間絶縁樹脂層を形成し、フォトリソグラフィにより微細な表面バイアホールを形成し、その後にパネルメッキして回路をエッチングにより形成するフォトリソグラフィ法が必要となってくる。そのため、該感光性層間絶縁樹脂は、写真法による現像性に優れ、かつアディティブ接着剤としての機能を持ち合わさなくてはならない。

一般に民生用途の基板製造のためのアディティブ法では、熱硬化型のアディティブ接着剤が多く使用されており、例えば特公昭63-10752号公報、特開昭63-297571号公報、特開昭64-47095号公報、特開平3-180

96号公報などのように、接着剤層を酸化剤により粗化するものが挙げられ、その内容はアクリロニトリルブタジエンゴム等のゴム成分を含み、酸化剤としてクロム-硫酸水溶液でゴム成分を溶出し、接着剤表面を粗化するものであった。

又、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等の耐熱性に優れた樹脂マトリクス中に、シリカや炭酸カルシウム等の無機質微粉末を分散させて接着剤とし、該無機質微粉末を特定の薬品にて選択的に溶出させることにより、接着剤層の粗化を行う方法や特開平1-29479号公報に記載されているように、エポキシ樹脂マトリクス中に酸化剤に対する溶解性の異なる硬化したエポキシ樹脂微粉末を分散させ、酸化剤によって該エポキシ樹脂微粉末を選択的に溶出する方法等がある。

しかし、このような熱硬化型アディティブ接着剤を使用した場合、フォトイメージングによる表面バイアホール形成はできなかった。それに対し、マトリクスにエポキシ樹脂を使用し、その硬化剤にカチオン光開始剤を用いる方法や、マトリクスにフェノールノボラック型エポキシ樹脂又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のアクリレート変性物を使用する方法により表面バイアホールをフォトイメージングにより形成する手段があるが、超高密度化と高速化に適合し、さらに高い信頼性が要求されるため、より高感度、高解像度が求められ、低誘電率、高耐熱性、低線膨張係数などに優れた材料である必要があるが、未だ十分な材料は見出されていない。

近年、エキシマレーザーや炭酸ガスレーザーで加工すると、約50 $\mu$ mの穴明けが可能となるレーザー・ピア法が検討される。その組成物は、種々検討されており、例えばカチオン重合性組成物が知られている。これらの組成物の塗膜物性を向上させるために各種の化合物を併用する方法が検討されてきている。

しかし、これらのイオン触媒を配合した組成物は、貯蔵安定性があまりよくないため、上記において詳細に説明した如く、さまざまな方法が検討されているが、未だ十分満足すべきものは見当たらない。

更に最近、カラー液晶表示素子は、コンピューター表示装置、電話やGPS等



の情報機器、家電製品等に広く使用されている。

カラー液晶表示素子は、例えば、ガラス等の透明基板上に色分解用カラーフィルタを設け、この上に透明電極としてインジウムスズオキシド等の透明導電薄膜を蒸着し、フォトリソグラフィ法によって、パターニングして透明電極を形成した後、液晶配向膜を設け、さらにこの上に液晶を配置して製造される。

上記カラーフィルタの構成は、例えば、透明基板上に画素を形成させ、その上に、透明電極を設け、画素面上を平坦化したりまた画素からの不純物溶出を防ぐために画素上に保護膜（オーバーコート層ともいう）を形成させた後、その上に透明導電薄膜を蒸着して、フォトリソグラフィ法で透明電極を形成することからなる。したがって、熱的、化学的耐久性が要求されるために、透明導電薄膜を蒸着する前にカラーフィルタ上に保護膜を形成しておく必要がある。

上記カラーフィルタ保護膜に要求される特性としては、透明性、熱的、化学的耐久性、透明基板やカラーフィルタとの密着性、膜薄性、コーティング性、平坦性、硬度等が挙げられる。保護膜上に透明電極を蒸着し、後処理して形成する際に、保護膜表面が、最高300℃程度まで加熱されるため、耐熱性や耐着色性が必要である。

このようなコーティング用材料としては、特開平4-202418号公報にはポリグリシジル（メタ）アクリレート系樹脂が開示され、特開昭63-131103号公報記載にはメラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等が開示され、特開平11-35660号公報には特定の脂環エポキシアクリルエステルを50%以上含む重合体と硬化剤と官能性シランカップリング剤からなる組成物が開示されている。しかし、これらのコーティング用材料は、保存安定性を含めて、種々の要求特性を満足するものではなかった。

一方、エポキシ化合物を紫外線や熱により短時間で架橋硬化させる方法としては、イオン重合性組成物が知られている。これらの組成物の塗膜物性を向上させるために各種の化合物を併用する方法が検討されてきている。

このようなイオン硬化、特にカチオン硬化の系は、金属やプラスチック等のコ

ーティングに用いることができ、最近では、上記カラーフィルタ保護膜等の用途に検討されている。

しかし、これらのイオン触媒を配合した組成物は、貯蔵安定性があまりよくないために、上記において詳細に説明した如く、さまざまな方法が検討されているが、未だ十分満足すべきものは見当たらない。

更にまた、従来、エポキシ化合物を紫外線等の活性エネルギー線や熱により短時間で架橋硬化させる方法としては、ラジカル重合技術やカチオン重合技術等が実用化されている。

活性エネルギー線によるカチオン重合技術は、空気中の酸素により重合が阻害されないので、不活性ガス雰囲気下で実施しなければならないという制限はなく、空気中で速やかに完全な重合を行うことができる利点を有している。今日では、カチオン重合技術は、エポキシ樹脂及びビニルエーテルという2種類のモノマーの重合に特化していた。特に、光硬化型エポキシ樹脂は、接着性に優れ、その硬化膜は、耐熱性、耐薬品性が良好である。しかし、従来のエポキシ樹脂は、アクリル酸誘導体などのラジカル重合で硬化する樹脂に比べて重合速度が遅く、これらを用いた製品の製造効率に問題があった。一方、ビニルエーテルは、揮発性があったり、臭いの強いものが多く、エポキシ樹脂と比較すると硬化時に収縮が見られたり、密着性が低く、耐水性、耐加水分解性が十分でない問題点があった。

熱によるカチオン重合技術は、カチオン重合触媒を使用するが、カチオン重合触媒として、酸触媒の活性を一時的に抑制し、加熱硬化時にこれを開裂させることにより再び活性を示す、熱潜在性触媒を用いる方法が広く検討されている。

また、これらの組成物の塗膜物性を向上させるために各種の化合物を併用する方法が検討されてきている。

このようなイオン硬化、特にカチオン硬化の系は、金属やプラスチックのコーティングに用いることができ、近年では、金属缶やプラスチックフィルム被覆絞り金属缶用の被覆用途に検討されている。

このような潜在性触媒としては、上記において詳細に説明した如く、さまざま

な方法が検討されているが、未だ十分満足すべきものは見当たらない。

一方、J. M. S. -PURE APPL. CHEM., A32 (10), PP. 1699-1707 (1995)などに記載されているようにオキセタンは、単独のカチオン重合性は、遅いが、脂環エポキシなどを併用することで初期の反応性を大きく改善することができる。これは、エポキシの単独のカチオン重合性よりも良好であり、オキセタンとエポキシの併用は、速硬化の面から極めて有用である。

本発明（i）及び（ii）は、室温より高い所定の温度以上で速やかに硬化し、室温程度では、硬化が余り進行せずまたは進行しない、保存安定性に優れた塗料用の硬化性樹脂組成物、その製造方法、およびそれを使用し、耐熱性、耐汚染性、汚染物質除去性、又は耐擦傷性等に優れた塗装物を提供するものである。

本発明（iii）は、所定の温度以上で速やかに硬化し、室温程度では、保存安定性に優れ、硬化後の体積抵抗率の温度依存性が小さく、レーザービアに最適なビルドアップ用の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物及び多層プリント配線板を提供するものである。

本発明（iv）は、所定の温度以上で速やかに硬化し、室温程度では、保存安定性に優れ、硬化後の樹脂の電気絶縁性を大きく低下させることのない硬化性樹脂組成物、それを用いた透明性、熱的、化学的耐久性、透明基板やカラーフィルタとの密着性、膜薄性、コーティング性、平坦性、又は硬度等に優れたカラーフィルタ保護膜、該カラーフィルタ保護膜を設けたカラーフィルタ、及び該カラーフィルタを有する液晶表示装置を提供するものである。

本発明（v）は、所定の温度以上で速やかに硬化し、室温程度では、保存安定性に優れ、また初期の反応性が改善された塗料用の硬化性樹脂組成物、その製造方法、及び該硬化性樹脂組成物を用いた塗装物を提供するものである。

#### 発明の開示

本発明者らは、特定のエポキシ化合物と官能基を有するアクリル樹脂、及び、

加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な特殊な熱活性化イオン重合触媒からなる硬化性樹脂組成物を使用することにより、かかる問題点を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第1は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物(i-1)、イオン重合性の官能基を有するアクリル樹脂(i-2)、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる硬化性樹脂組成物を提供する。

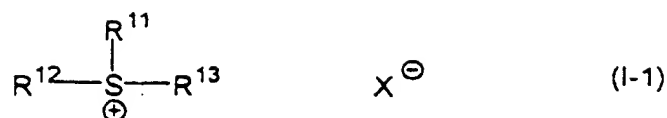
本発明の第2は、エポキシ化合物(i-1)が、1分子中に1～2個のエポキシ基を持ち、該エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である本発明の第1に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、アクリル樹脂(i-2)が、水酸基、並びに、グリシジル基及び／又は脂環エポキシ基を有する本発明の第1又は2に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

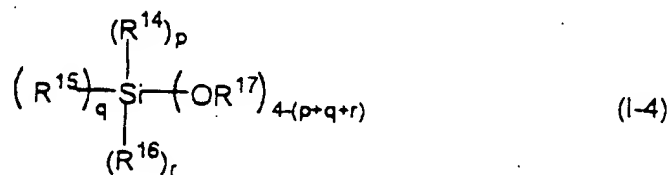
本発明の第4は、熱活性化イオン重合触媒(3)が、カチオン重合触媒(3')及び金属化合物(3'')の群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする本発明の第1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第5は、カチオン重合触媒(3')は、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する化合物であることを特徴とする本発明の第4に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第6は、カチオン重合触媒(3')は、下記一般式(I-1)で表されるスルホニウム塩、一般式(I-2)で表されるヨードニウム塩、一般式(I-3)で表される鉄芳香族化合物、一般式(I-4)で表される有機ケイ素化合物、および一般式(I-5)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である本発明の第4～5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。



(上記一般式中、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{13}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。XはSbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、BF<sub>4</sub>、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、およびCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、ClO<sub>4</sub>、ハロゲン原子、 $\text{R}^1-\text{COO}$ 、 $\text{R}^2-\text{SO}_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。)



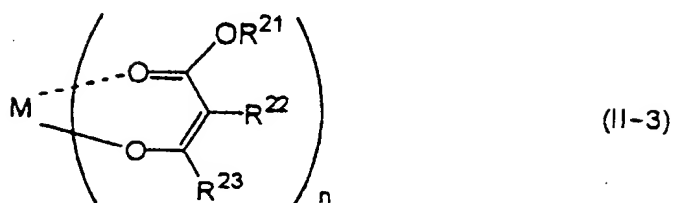
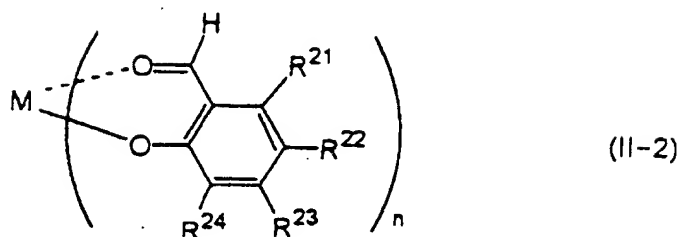
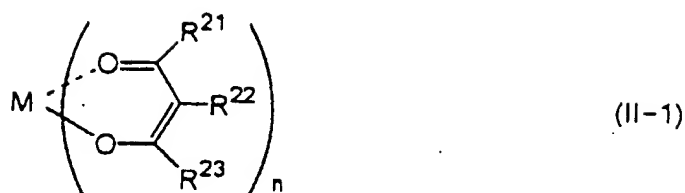
(上記一般式中、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ は同一でも異なってもよく、それ

ぞれ水素原子、炭素原子数 1 ～ 30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。p、q および r は 0 ～ 3 の整数で、 $p + q + r$  は 3 以下である。)



(上記一般式中、 $Ar^1$  は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 $R^{18}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1 ～ 30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。k は 1 ないし 7 の整数、n は 1 ないし 7 の整数をそれぞれ示す。)

本発明の第 7 は、金属化合物 (3'') は、下記一般式 (II-1) で表される化合物、(II-2) で表される化合物、および (II-3) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である本発明の第 4 ～ 6 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

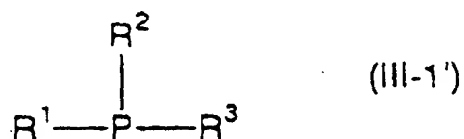


(上記一般式中、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ および $\text{R}^{24}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ および $\text{R}^{24}$ の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。 $\text{M}$ は、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、SnおよびVからなる群から選択され、 $n$ は2～4の整数である。)

本発明の第8は、熱活性化イオン重合触媒(3)が、金属化合物(3'')と、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシラン、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサン、フェノール化合物、ケイ素原子に直

接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、および光照射によりシラノールを発生することが可能なケイ素化合物からなる群から選択される少なくとも1種とを含有することを特徴とする本発明の第1～7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第9は、熱活性化イオン重合触媒(3)が、下記一般式(III-1')及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする本発明の第1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。



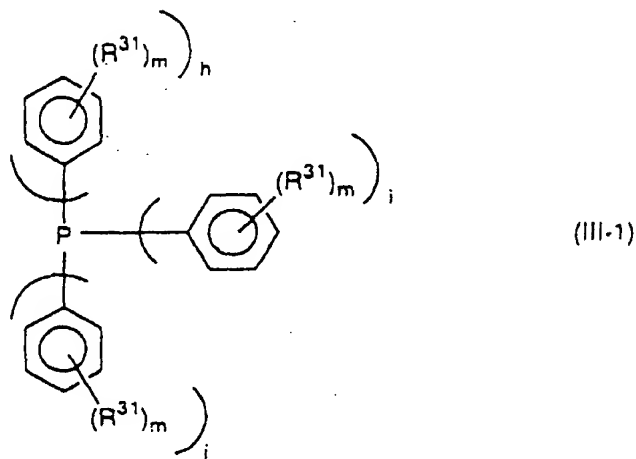
(上記一般式(III-1')中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。)



(上記一般式(III-2)中、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{34}$ および $\text{R}^{35}$ 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{34}$ および $\text{R}^{35}$ の少なくとも2つは、炭素数10以上の炭化水素基である。)



本発明の第10は、熱活性化イオン重合触媒(3)が、下記一般式(III-1)及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種を含有することを特徴とする本発明の第1～3のいずれかに記載の樹脂組成物を提供する。



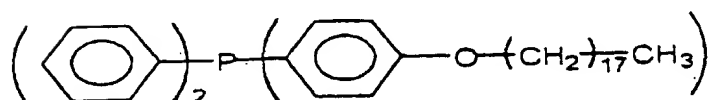
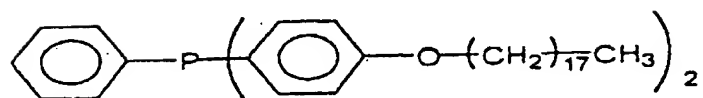
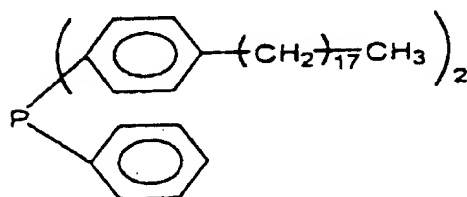
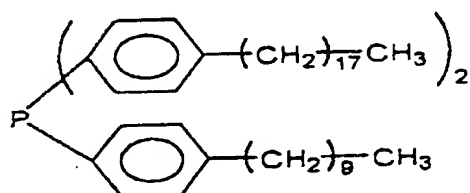
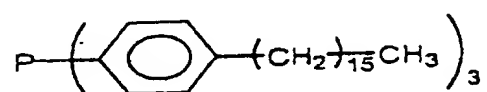
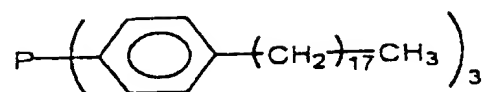
(上記一般式(III-1)中、 $R^{31}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子あるいは炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1分子中の少なくとも1つの $R^{31}$ は、炭素数が10以上である。 $h$ 、 $i$ および $j$ は、 $h + i + j = 3$ を満たす整数であり、 $m$ は1～5の整数である。)

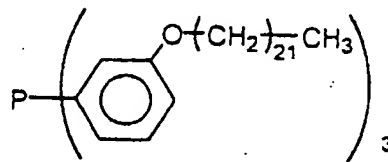
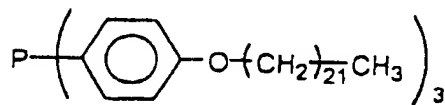
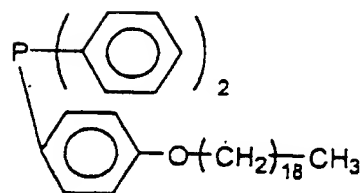
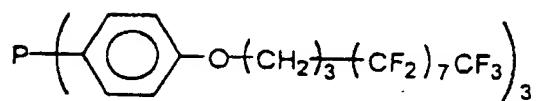
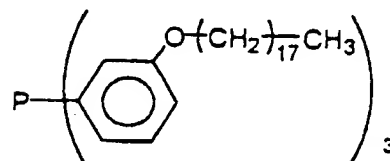
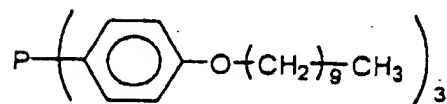
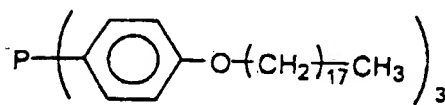
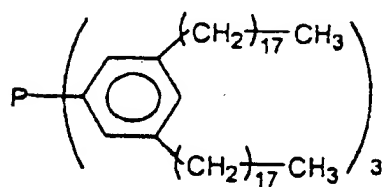
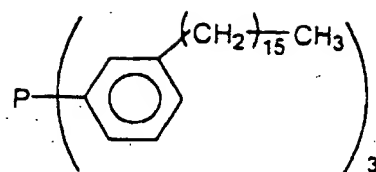
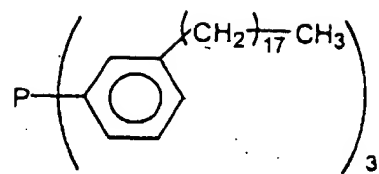


(上記一般式(III-2)中、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ および $R^{35}$ 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ および $R^{35}$ の少なくとも2つは、炭素数10以上の炭化水素基である。)

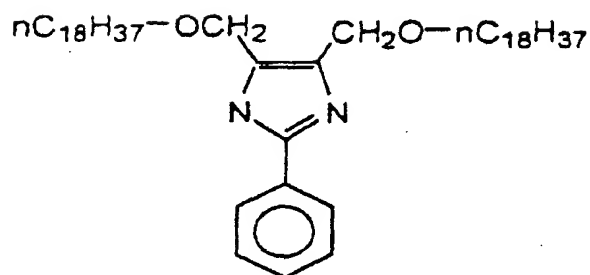
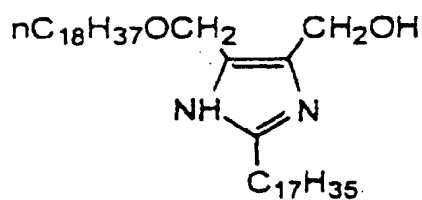
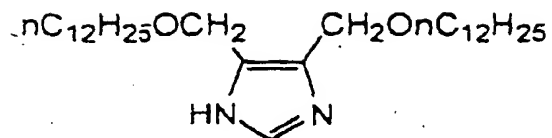
本発明の第11は、前記一般式(III-1)で表される化合物は、以下に示す群

から選択される少なくとも1種であることを特徴とする本発明の第10に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。





本発明の第12は、前記一般式(III-2)で表される化合物は、以下に示す群から選択される少なくとも1種である本発明の第9または10に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。



本発明の第 1 3 は、缶コーティングに使用される本発明の第 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 1 4 は、本発明の第 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物中のイオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂 (i-2) を、エポキシ化合物 (i-1) 中でアクリル樹脂 (i-2) を構成するモノマーを重合することにより、揮発性溶剤の無い状態で製造することを特徴とする硬化性樹脂組成物の製造

方法を提供する。

本発明の第 15 は、本発明の第 1 ～ 12 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を基板に塗布し、硬化してなる塗装物を提供する。

本発明の第 16 は、1 分子中に脂環エポキシ基を 2 個以上有し、数平均分子量が 2,000 以下のエポキシ化合物 (ii-1)、数平均分子量が 2,000 ～ 50,000、水酸基価が 10 ～ 250 mg KOH/g、およびエポキシ当量が 300 以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂 (ii-2)、並びに、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒 (3) からなる溶剤系塗料組成物を提供する。

本発明の第 17 は、エポキシ基含有アクリル樹脂 (ii-2) のエポキシ基が脂環エポキシ基またはグリシジル (メタ) アクリレート由来のエポキシ基である本発明の第 16 に記載の溶剤系塗料組成物を提供する。

本発明の第 18 は、エポキシ化合物 (ii-1) が、さらにビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、及びそれらの臭素化物型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも 1 種を含有する本発明の第 16 又は 17 に記載の溶剤系塗料組成物を提供する。

本発明の第 19 は、エポキシ化合物 (ii-1) とエポキシ基含有アクリル樹脂 (ii-2) からなる樹脂組成物のオキシラン酸素濃度が 5 ～ 11 重量%である本発明の第 16 ～ 18 のいずれかに記載の溶剤系塗料組成物を提供する。

本発明の第 20 は、熱活性化イオン重合触媒 (3) が、本発明の 4 ～ 12 に記載された触媒であることを特徴とする本発明の第 16 ～ 19 のいずれかに記載の溶剤系塗料組成物を提供する。

本発明の第 21 は、車輛の塗装に使用される本発明の第 16 ～ 20 のいずれかに記載の溶剤系塗料組成物を提供する。

本発明の第 22 は、本発明の第 16 ～ 20 のいずれかに記載の溶剤系塗料組成物を、基板に塗装し、硬化してなる塗装物を提供する。

本発明の第 23 は、少なくとも 1 個以上のイオン重合性を有する官能基を有す

るモノマー (iii-1)、少なくとも1個以上のイオン重合性を有する官能基を有する高分子化合物 (iii-2)、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒 (3) からなる多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

本発明の第24は、モノマー (iii-1) が、粘度1, 000 cP/25℃以下であり、1分子中に1～2個のエポキシ基を持ち、該エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である本発明の第23に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

本発明の第25は、高分子化合物 (iii-2) が、脂環エポキシ基を有することを特徴とする本発明の第23又は24に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

本発明の第26は、高分子化合物 (iii-2) が、モノマー (iii-1) 中で重合された、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートを含むアクリル樹脂であることを特徴とする本発明の第23～25のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

本発明の第27は、熱活性化イオン重合触媒 (3) が、本発明の4～12に記載された触媒であることを特徴とする本発明の第23～26のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

本発明の第28は、本発明の第23～27に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を基板に塗布し、硬化させてなる層間絶縁樹脂層を有する多層プリント配線板を提供する。

本発明の第29は、イオン重合性を有するエポキシ樹脂 (iv-1) 及び加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒 (3) からなる硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第30は、エポキシ樹脂 (iv-1) が、多官能性エポキシ樹脂であり、エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である本発明の第29に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第31は、熱活性化イオン重合触媒(3)が、本発明の4～12に記載された触媒であることを特徴とする本発明の29または30に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第32は、本発明の第29～31のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を基板に塗布し、硬化させてなる塗膜を有するカラーフィルタ保護膜を提供する。

本発明の第33は、本発明の第32に記載のカラーフィルタ保護膜を用いたカラーフィルタを提供する。

本発明の第34は、本発明の第33に記載のカラーフィルタを用いた液晶表示装置を提供する。

本発明の第35は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物(v-1)、1分子中に1～6個のオキセタン環を有するオキセタン化合物(v-4)、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第36は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物(v-1)、イオン重合性の官能基を有するアクリル樹脂(v-2)、1分子中に1～6個のオキセタン環を有するオキセタン化合物(v-4)、及び加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第37は、エポキシ化合物(v-1)が、1分子中に1～4個のエポキシ基を持ち、該エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である本発明の第35又は36に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第38は、エポキシ化合物(v-1)が、さらにビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、及びそれらの臭素化物型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種を含有する本発明の第35～37のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第39は、アクリル樹脂(v-2)が、水酸基、並びに、グリシジル基及び／又は脂環エポキシ基を有する本発明の第36～38のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第40は、熱活性化イオン重合触媒(3)が、本発明の4～12に記載された触媒であることを特徴とする本発明の第35～39のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第41は、缶コーティングに使用される本発明の第35～40のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第42は、本発明の第35～40のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を基板に塗布し、硬化してなる塗装物を提供する。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

##### [i]. 発明(i)に係わる実施の形態

本発明(i)に係わる硬化性樹脂組成物は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物(i-1)、及びイオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂(i-2)、並びに、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる。

上記イオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂(i-2)は、水酸基、並びに、グリシジル基及び／又は脂環エポキシ基を有する。

以後、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)を、硬化触媒(3)とも称する。

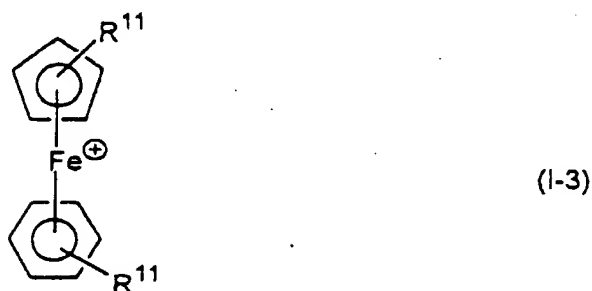
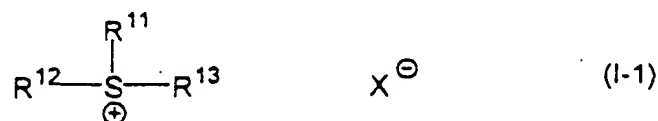
硬化触媒(3)には、第1の硬化触媒と第2の硬化触媒の2種類がある。

第1の硬化触媒(3)は、カチオン重合触媒(3')及び金属化合物(3'')の群から選ばれる少なくとも1種の成分を含有し、硬化触媒(3)の成分のうち少なくとも1種は、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能である。

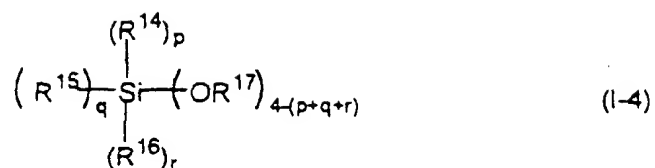
カチオン重合触媒(3')は、下記一般式(I-1)で表されるスルホニウム



塩、一般式 (I-2) で表されるヨードニウム塩、一般式 (I-3) で表される鉄芳香族化合物、一般式 (I-4) で表される有機ケイ素化合物、および一般式 (I-5) で表される化合物からなる群から選択される。また金属化合物 (3'') は下記一般式 (II-1) ~ (II-3) で表される化合物からなる群から選択される。



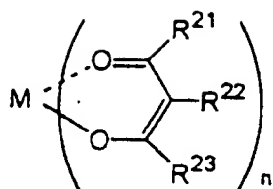
(上記一般式中、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{13}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1~30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。Xは $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、ハロゲン原子、 $\text{R}^1-\text{COO}^-$ 、 $\text{R}^2-\text{SO}_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。)



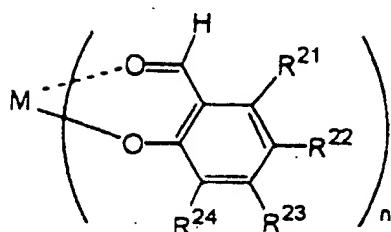
(上記一般式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 $p$ 、 $q$ および $r$ は0～3の整数で、 $p+q+r$ は3以下である。)



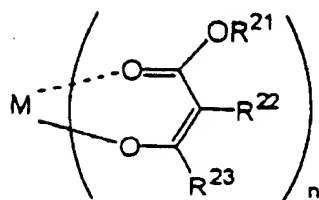
(上記一般式中、 $Ar'$ は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 $R^{18}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 $k$ は1ないし7の整数、 $n$ は1ないし7の整数をそれぞれ示す。)



(II-1)



(II-2)



(II-3)

(上記一般式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、SnおよびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

第2の硬化触媒(3)は、一般式(III-1')、(III-1)及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種の化合物を含有し、硬化触媒(3)の成分のうち少なくとも1種は、加熱冷却によって溶解、析出を

行うことが可能である。

#### 1. エポキシ化合物 (i-1)

本発明 (i) において使用するエポキシ化合物 (i-1) は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000 cP以下のエポキシ化合物である。

エポキシ化合物 (i-1) は、イオン重合性、粘度等を考慮すると、分子内に脂環エポキシを1個以上、好ましくは2～3個持ち、数平均分子量が2,000以下、好ましくは約100～1,500の化合物であり、エポキシ当量が30～1,000、特に80～400のものが好ましい。

エポキシ化合物 (i-1) としては、グリシジルエーテル、グリシジルエステルなどの末端エポキシを持つ化合物、内部エポキシを持つ化合物、脂環エポキシ基を持つ化合物が挙げられる。

エポキシ化合物 (i-1) は、具体的には、CEL-2021P (3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量128～140、粘度200～350 cP/25℃)、CEL-2021A (3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量130～145、粘度200～450 cP/25℃)、CEL-2000 (1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン、1.5 cP/25℃)、CEL-3000 (1,2,8,9-ジエポキシリモネン、エポキシ当量93.5以下、粘度5～20 cP/25℃)、エポリードGT-300、GT-400シリーズ (テトラヒドロフタル酸テトラヒドロベンジルアルコールモノエステルのエポキシ化物、ε-カプロラク톤変性テトラヒドロフタル酸テトラヒドロベンジルアルコールモノエステルのエポキシ化物) (以上ダイセル化学工業製) が挙げられる。

また、デナコールEX-421、201 (レゾルシンジグリシジルエーテル)、211 (ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル)、911 (プロピレングリコールジグリシジルエーテル)、701 (アジピン酸ジグリシジルエステル) (以上、ナガセ化成工業製) が挙げられる。

また、その他、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス（２，３－エポキシシクロペンチル）エーテル、エポキシシクロヘキセンカルボン酸エチレングリコールジエステル、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（４，５－エポキシ－２－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、エチレングリコール－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、１，２，５，６－ジエポキシ－４，７－メタノベルヒドロインデン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－３′，４′－エポキシ－１，３－ジオキサ－５－スピロシクロヘキサン、１，２－エチレンジオキシ－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメタン）、ジ－２，３－エポキシシクロペンチルエーテルなどが挙げられる。

さらに、エポキシ化合物（*i*-1）には、イオン重合性を持つ化合物であるビニルエーテルや、オキセタンなどを併用することができる。これらビニルエーテルや、オキセタンを配合する場合は、上記エポキシ化合物（*i*-1）とアクリル樹脂（*i*-2）とビニルエーテルやオキセタンとの合計１００重量％に対して３０重量％以下にすることが望ましい。

エポキシ化合物（*i*-1）とアクリル樹脂（*i*-2）からなる樹脂組成物中のこれらエポキシ基を持つ化合物の比率は、２０～９０重量％、好ましくは、４０～８０重量％である。

また、エポキシ化合物（*i*-1）としては、エポキシ基及び反応性珪素基を分子中に有する樹脂、又はエポキシ基含有樹脂及び反応性珪素基含有樹脂の混合樹脂も使用することができる。反応性珪素基とは、珪素原子に水酸基が直接結合した基であるシラノール基、又は珪素原子に加水分解性基が直接結合した基（加水分解によりシラノール基を生じる基）をいう。珪素原子に直接結合する加水分解性基としては、例えば、アルキル基の炭素数１～５、好ましくは炭素数１～３である、アルコキシ基、アシロキシ基、及びケトオキシム基等が挙げられる。上記加水分解性基の好ましい具体例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のア

シロキシ基、アセトキシム基、プロピオニルオキシム基等のケトオキシム基等が挙げられる。これらの加水分解性基の中でも、特に、貯蔵安定性及び低温硬化性に優れた効果を持つ炭素数1～3のアルコキシル基が好ましい。

またさらに、エポキシ化合物(i-1)には、ビスフェノール型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、それらの臭素化物型エポキシ化合物等が添加可能であり、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、DPPノボラック型エポキシ樹脂、トリスーヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、その他の多官能型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等を目的に応じて使用することができる。

これらのエポキシ樹脂は、エポキシ化合物(i-1)の100重量%中に0～70重量%の範囲で添加することができる。

## 2. アクリル樹脂(i-2)

本発明(i)において使用するアクリル樹脂(i-2)は、イオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂であり、イオン種と反応する官能基とはエポキシ基及び水酸基のことであり、特に、エポキシ基及び水酸基を持つアクリル樹脂が好ましい。

エポキシ基及び水酸基を持つアクリル樹脂(i-2)は、数平均分子量が2,000～50,000、水酸基価が10～250mg KOH/g及びエポキシ当量が300以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂である。

アクリル樹脂(i-2)は、エポキシ基を有するモノマー、水酸基を有するモノマー、及び／又はエポキシ基と水酸基を有するモノマー、その他これらに共重合できるモノマーを構成成分とする。

アクリル樹脂(i-2)の構成成分であるモノマーとしては、エポキシ基として、グリシジルエーテル基もしくは類似の末端エポキシ基を持つ(メタ)アクリル酸エステル、及び脂環エポキシ基などを有する(メタ)アクリル酸エステル等を使用することが出来る。

上記モノマーとしてはたとえば、エポキシ基を持つアクリレートとして広く使用されているグリシジルメタクリレートの他に、2-メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、エポキシ化イソプレニルメタクリレート、CYM M-100（エポキシ当量196～213）（3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート）、同A-200（エポキシ当量182～195）（3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート）、同M101（エポキシ当量326～355）、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基と（メタ）アクリレート基の間にε-カプロラク톤を開環重合させた基を含むもの（以上ダイセル化学工業製）、2-（1,2-エポキシ-4,7-メタノペルヒドロインデン-5（6）-イル）オキシエチル（メタ）アクリレート、5,6-エポキシ-4,7-メタノペルヒドロインデン-2-イル（メタ）アクリレート、1,2-エポキシ-4,7-メタノペルヒドロインデン-5-イル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

アクリル樹脂（i-2）の構成成分であるモノマーとしては、水酸基を含有する共重合モノマーとして、ヒドロキエチルメタクリレート、ヒドロキエチルアクリレート、これら水酸基含有アクリレートをカプロラク톤変性したPCL-FM1、PCL-FM3、PCL-FM10、PCL-FA1、PCL-FA3等（ダイセル化学工業製）、その他（メタ）アクリル酸と炭素数3～10のグリコールとのモノエステル化物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリエーテルポリオールと（メタ）アクリル酸とのモノエステル化物が挙げられる。

エポキシ化合物（i-1）及びアクリル樹脂（i-2）からなる成分の水酸基の量としては、水酸基価として1～300mg KOH/g、好ましくは、1.5～250mg KOH/gである。

アクリル樹脂（i-2）の構成成分としては、その他、これに共重合させる成分として、通常のアルキルアクリレート単量体等が使用できる。

アルキルアクリレート単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、

(メタ) アクリル酸 *n*-ブチルなど、アルキル部位の炭素原子数が 2～10 個、好ましくは、1～5 個アルキルアクリレート単量体が挙げられる。

アクリル樹脂 (i-2) に使用される、その他のモノマー成分としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、塩化ビニルなどを挙げることができる他、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシ基含有重合性モノマー；N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミドなどのアミド系重合性モノマー；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン、プロピレン、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリル、ビニルピロリドンなども使用することができる。

また、さらに反応性珪素基含有エチレン性不飽和モノマーやパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基含有エチレン性不飽和モノマー類も使用することができる。反応性珪素基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン、 $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ - (メタ) アクリロイルオキシエチルプロピルトリメトキシシラン、これらとアルコキシシラン (例えば、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシアルキルシラン等) との共縮合物、及び水酸基含有エチレン性不飽和モノマー (例えば、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等) とテトラアルコキシシランの低縮合物との反応物等を挙げることができ、これらの少な



くとも一種を用いる。ここで、上記テトラアルコキシシランの低縮合物としては、式アルコキシ基が、水素原子、メチル基、エチル基又はプロピル基であるテトラアルコキシシラン同士を縮合反応させて得られる約2～100量体のもの、好ましくは約2～10量体のものが好適である。該低縮合物としては、例えば「コルコートES40」（コルコート社製、商品名、以下同様、テトラエチルシリケートの1～10量体、平均約5量体）「コルコートMS51」（テトラメチルシリケートの1～10量体、平均約4量体）等を挙げることができる。

また、アクリル樹脂（i-2）の、これに共重合できるアクリル成分として、アクリル系オリゴマーも使用することができる。具体的には、エポキシ化油アクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルウレタンアクリレート系、ポリエーテルウレタンアクリレート系、不飽和ポリエステル系、ポリエステルアクリレート系、ポリエーテルアクリレート系、ビニル／アクリレート系、ポリエン／チオール系、シリコンアクリレート系、ポリブタジエンアクリレート系、ポリスチルエチルメタクリレート系、ポリカーボネイトジアクリレート系等の成分も使用することができる。

上記アクリル樹脂（i-2）の構成成分を重合させる場合、開始剤を用いることができる。開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジセチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、AIBN（2,2'-アゾビスイソブチロニトリル）、ABN-E（2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル））、ABN-V（2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル））、パーブチルO（*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート）などを使用することができる。

開始剤の使用量は、アクリル樹脂（i-2）の構成成分の合計100重量部に対

して、1～10重量部、好ましくは、3～6重量部である。

開始剤は、一部あらかじめ仕込んでおいてもよいし、単量体に配合して、又は配合せず別々に滴下してもよい。また、単量体を仕込んだ後に開始剤の追加仕込みを行ってもよい。

アクリル樹脂(i-2)を合成する重合温度は、90～130℃、好ましくは、100～120℃である。重合温度が130℃より高いと、重合が不安定になり高分子量の化合物が多く生成し、90℃未満では、反応時間がかかりすぎ好ましくない。

アクリル樹脂(i-2)を重合する時に使用する溶媒は、エポキシ化合物(i-1)又は下記の通常のイオン重合性を持たない溶剤を使用する。

また、通常のイオン重合性を持たない溶剤を使用してアクリル樹脂を合成した後、脱溶剤を行ってからエポキシ化合物(i-1)で希釈して樹脂組成物とすることができる。上記イオン重合性を持たない溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系の溶剤や、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピレングリコールアセテートなどが挙げられ、これらを単独または、混合して使用することができる。

アクリル樹脂(i-2)中のエポキシ基含有(メタ)アクリレートの含量としては、例えばグリシジルメタクリレートとして1～80重量%、好ましくは、15～60重量%である。

エポキシ化合物(i-1)及びアクリル樹脂(i-2)からなる樹脂組成物のオキシラン酸素濃度としては、5～11重量%、好ましくは、7～10重量%である。

### 3. 熱活性化イオン重合触媒(3)

本発明(i)～(v)において使用する熱活性化イオン重合触媒(3)、即ち硬化触媒(3)は、以下に述べる第1の硬化触媒及び/又は第2の硬化触媒である。

以下に述べる第1の硬化触媒及び/又は第2の硬化触媒の配合量は、エポキシ

化合物 (i-1) とアクリル樹脂 (i-2) の合計量 (即ちエポキシ基を有するもの) に対してである。以下、発明 (ii) ~ (v) も同じである。

### 3. 1. 第 1 の硬化触媒

第 1 の硬化触媒は、カチオン重合触媒 (3') 及び金属化合物 (3'') の群から選ばれる少なくとも 1 種の成分を含有する。これらの少なくとも 1 種の成分は、加熱、冷却によって可逆的に溶解、析出を行うことが可能であるという特性を有していることが好ましい。

上記加熱とは室温以上、具体的には 40℃ 以上から硬化温度まで加熱することを意味し、冷却とは硬化温度以下、具体的には 80℃ 以下、好ましくは 60℃ 以下の温度範囲に冷却することを意味する。また、析出とは、触媒がエポキシ化合物 (i-1) 及び／又はアクリル樹脂 (i-2) 中においてコロイドやミセル、結晶等の形態をとることを意味し、触媒の活性部位がエポキシ化合物 (i-1) 及び／又はアクリル樹脂 (i-2) 等から隔離されている状態であればよい。以下、発明 (ii) ~ (v) も同じである。

さらに硬化触媒の熱活性化 (潜在性、熱潜在性とも言う。) が貯蔵安定性試験等により確認できれば、それらの大きさはいかなるものでもよいが、好ましくはそれらの触媒の平均粒径が 0.1  $\mu\text{m}$  以上のものが確認できればよい。

本発明において、溶解とは、上述したような形態をとる硬化触媒 (3) が一部分でもエポキシ化合物 (i-1) 及び／又はアクリル樹脂 (i-2) に溶解すればよいとし、例えば、エポキシ化合物 (i-1) 及び／又はアクリル樹脂 (i-2) 中で析出した硬化触媒を樹脂ごとガラス板状に採取し、次いで加熱しながら顕微鏡で観測することにより析出して濁っている触媒が溶解して透明になればよい。さらに、エポキシ化合物 (i-1) 及びアクリル樹脂 (i-2) 中の硬化触媒の溶解に由来する吸熱ピークが DSC (示差走査熱量測定) 等において確認されれば、なおよい。

#### 3. 1. 1. カチオン重合触媒 (3')

上記第 1 の硬化触媒に配合されるカチオン重合触媒成分 (3') としては、例

例えば炭素数 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する化合物が挙げられる。炭素数は 16 以上がより好ましい。

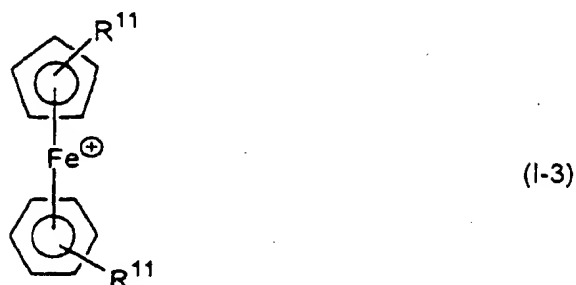
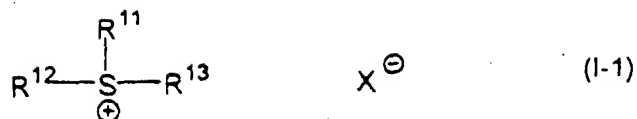
これらの炭化水素基、環状有機構造は置換基として存在してもよいし、配位子を構成する一部として存在してもよい。また環状有機構造としては、芳香族、複素芳香族、縮合芳香族、縮合複素芳香族等が挙げられる。

カチオン重合触媒成分のカチオンとなる元素としては、例えば、S、I、Fe、N、O、P、Mg、Mn、およびSi等を挙げることができる。

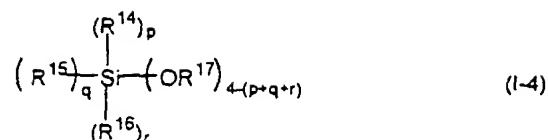
具体的に説明する。カチオン重合触媒成分としては、例えば、一般式 (I-1) で表されるスルホニウム塩、一般式 (I-2) で表されるヨードニウム塩、一般式 (I-3) で表される鉄芳香族化合物等のオニウム塩、一般式 (I-4) で表される有機ケイ素化合物、および一般式 (I-5) で表される化合物が挙げられる。

#### 3.1.1.1. オニウム塩系触媒

オニウム塩系触媒としては、上記スルホニウム塩 (I-1)、ヨードニウム塩 (I-2)、鉄芳香族化合物等のオニウム塩 (I-3) の他、アンモニウム塩、ジアゾニウム塩、ピロリウム塩、ピリリウム塩、キノリウム塩、アニリウム塩、ピリジウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンゾチアゾリウム化合物塩、ベンジルピリジウム塩、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等を用いてもよい。



上記一般式中、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{13}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に一つ以上有する。より具体的には、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。Xは $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、ハロゲン原子、 $\text{R}^1-\text{COO}^-$ 、 $\text{R}^2-\text{SO}_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。



上記一般式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。より具体的には、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。 $p$ 、 $q$ および $r$ は0～3の整数で、 $p + q + r$ は3以下である。



上記一般式中、 $Ar$ は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 $R^{18}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 $k$ は1ないし7の整数、 $n$ は1ないし7の整数をそれぞれ示す。

前記一般式において、 $R^{11} \sim R^{18}$ として導入される炭化水素基としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、イコサン、ヘンイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘオウタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコサン等の分岐

あるいは直鎖状の置換基やコレステロール等のステロイド骨格を有する化合物を用いることができる。

また、上述した炭化水素基は、F, Si, O, N, S等のヘテロ原子が含有されていてもよい。

前記一般式中において、 $R^{11} \sim R^{18}$ として導入される置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、クロロベンジル基、ジクロロベンジル基、トリクロロベンジル基、ニトロベンジル基、ジニトロベンジル基、トリニトロベンジル基、ナフチルメチル基；ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニル基のような2ないし3個のベンゼン環が縮合してなる縮合芳香環基；フラニル、チオフェニル、ピロリル、ピロリニル、ピロリジニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、イミダゾリニル、イミタゾリジニル、ピラゾリル、ピラゾリジニル、トリアゾリル、フラザニル、テトラゾリル、ピラニル、チイニル、ピリジニル、ピペリジニル、オキサジニル、モルホリニル、チアジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピペラジニルおよびトリアジニル基のような単環式複素芳香環基；ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、インドリニル、イソインドリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、インダゾリル、イミダゾリル、クロメニル、クロマニル、イソクロマニル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、ジベンゾフラニル、カルバゾリル、キサントニル、アクリジニル、フェナントリジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノキサジニル、チアントレニル、インドリジニル、キノリジニル、キヌクリジニル、ナフチリジニル、プリニルおよびプテリジニル基のような縮合複素芳香環基；および水素原子が1つもしくはそれ以上の置換基で置換されたそれらの基を挙げることができる。

これらの置換された芳香族基または複素芳香族基の置換基としては、炭素数が1以上の有機基を挙げることができ、複数存在する場合には、各々同一であって

も異なっているもよい。

前記一般式 (I-1) で表されるスルホニウム塩としては、例えば、トリス (p-オクタデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-オクタデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス (p-オクタデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、(p-オクタデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス (p-オクタデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、(p-オクタデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリス (p-ヘキサデシルオキシフ



エニル) スルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリス (p-オクタデシルオキシフェニル) スルホニウムテトラフルオロボレート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、(p-オクタデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) スルホニウムテトラフルオロボレート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリス (p-オクタデシルオキシフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-オクタデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムトリ

フルオロメタンスルホネート、p-オクタデシルオキシベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(4-オクタデシルオキシフェニル)シンナミルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(4-オクタデシルオキシフェニル)(3-メチル-2-ブテニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル-( $\alpha$ -ナフチルメチル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル-9-フルオレニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス(4-オクタデシルオキシフェニルメチル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、o-ニトロベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 $\alpha$ -フェニルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 $\alpha$ -メチルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、および4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

上述したスルホニウム塩のアニオン部分をなすヘキサフルオロアンチモネートをヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、テトラフルオロボレート、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン、およびトリフルオロメタンスルホネート、パークロレート、ハロゲン、 $R^1-COO$ 、 $R^2-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンに変換した化合物もまた、本発明(i)の硬化触媒成分として用いることができる。 $R^1$ および $R^2$ は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

さらに、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヘキサフル

オロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルテトラフルオロボレート、およびベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルトリフルオロメタンスルホネート等を用いることもできる。

前記一般式 (I-2) で表されるヨードニウム塩としては、例えば、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、(p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オク

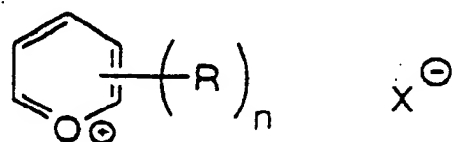
タデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス（p-オクタデシルオキシフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、（p-オクタデシルオキシフェニル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（p-ヘキサデシルオキシフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、（p-ヘキサデシルオキシフェニル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨードニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（p-オクタデシルオキシフェニル）ヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、（p-オクタデシルオキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、ビス（p-ヘキサデシルオキシフェニル）ヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、（p-ヘキサデシルオキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、およびp-オクタデシルオキシベンジルテトラメチレンヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、（4-オクタデシルオキシフェニル）シンナミルメチルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、（4-オクタデシルオキシフェニル）（3-メチル-2-ブテニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル-（ $\alpha$ -ナフチルメチル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル-9-フルオレニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-オクタデシルオキシフェニルメチル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、o-ニトロベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、 $\alpha$ -フェニルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサ

フルオロアンチモネート、 $\alpha$ -メチルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、および4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

上述したヨードニウム塩のアニオン部分をなすヘキサフルオロアンチモネートをヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、テトラフルオロボレート、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン、およびトリフルオロメタンスルホネート、パークロレート、ハロゲン、 $R^1-COO$ 、 $R^2-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンに変換した化合物もまた、本発明の硬化触媒成分として用いることができる。 $R^1$ および $R^2$ は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

さらに、以下に示すようなオニウム塩を用いることができる。

ピリリウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。



上記一般式中、 $R$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。 $R$ はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基も含む。また、 $n$ は1～5の整数である。

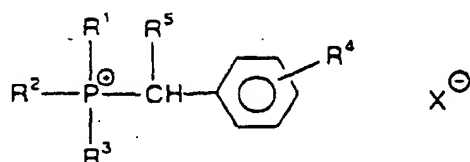
$X$ は $SbF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3$ 、 $ClO_4$ 、ハロゲン原子、

$R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここでRは、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

前記一般式で表されるピリリウム塩としては、2, 6-ジメチル-4-オクタデシルオキシフェニルピリリウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 6-ジメチル-3-(4-オクタデシルオキシフェニル)プロピルピリリウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

配合量は、化合物(i-1)と樹脂(i-2)に対し通常0.01~20重量%、好ましくは0.1~5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合は、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

ベンジルスルホニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。



上記一般式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1~30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。 $R^4$ ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基も含む。また、nは1~5の整数である。

Xは $SbF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3$ 、 $ClO_4$ 、ハロゲン原子、 $R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここでRは、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されて

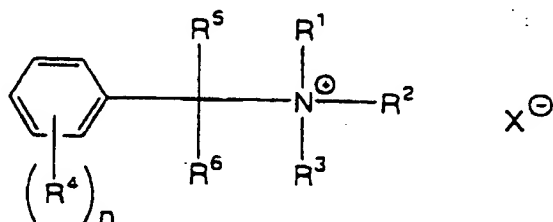
いてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

前記一般式で表されるベンジルホスホニウム塩としては、ベンジルトリス（４－オクタデシルオキシフェニル）ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 $\alpha$ －フェニルベンジルトリス（４－オクタデシルオキシフェニル）ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

上述したベンジルホスホニウム塩のアニオン部分をなすヘキサフルオロアンチモネートをヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、テトラフルオロボレート、少なくとも１個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン、およびトリフルオロメタンスルホネート、パークロレート、ハロゲン、 $R^1-COO$ 、 $R^2-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンに変換した化合物もまた、本発明（i）の硬化触媒成分として用いることができる。 $R^1$ および $R^2$ はアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

配合量は、組成物のエポキシ化合物（i-1）とアクリル樹脂（i-2）の合計に対して通常０．０１～２０重量％、好ましくは０．１～５重量％である。配合量が０．０１重量％未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、２０重量％を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

ベンジリアンモニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。



前記一般式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数１～３０の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基あるいは複素芳香族基である。ただし、炭素数が

10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。さらに、 $R^5$ 、 $R^6$ は、両方とも水素原子、一方が水素原子で他方がアルキル基もしくはハロゲン原子であるか、または両方がアルキル基もしくはハロゲン原子である。 $R^5$ 、 $R^6$ が両方とも水素原子の場合には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ のうち少なくとも一つは芳香族基あるいは複素芳香族基であることが望ましい。ただし $R^4$ はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基を含む。 $n$ は1～5の整数である。

$X$ は $SbF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3$ 、 $ClO_4$ 、ハロゲン原子、 $R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで $R$ は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

前記一般式で表されるベンジルアンモニウム塩としては、 $N-(p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N$ -ジメチルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート、 $N-(p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N$ -ジメチルアニリニウムヘキサフルオロホスフェート、 $N-(p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N$ -ジメチルアニリニウムテトラフルオロボレート、 $N-(\alpha\text{-メチル-}p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N$ -ジメチルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート、 $N-(2\text{-ヒドロキシエチル})-N-(\alpha\text{-メチル-}p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N$ -ジメチルアンモニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

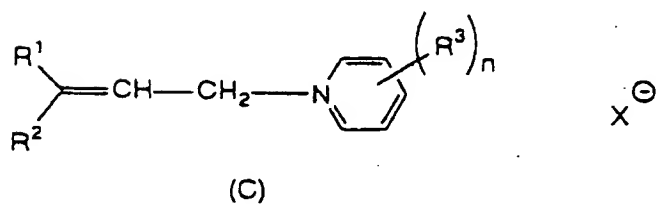
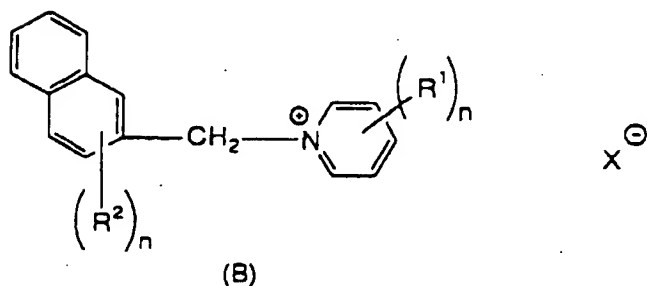
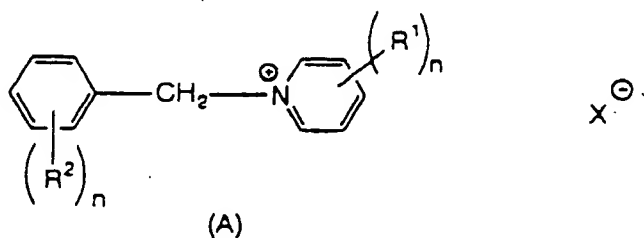
配合量は、組成物のエポキシ化合物(i-1)とアクリル樹脂(i-2)の合計に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

上記ベンジルアンモニウム塩のなかで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の一つが置換あるいは無



置換のフェニル基で表されるアニリニウム塩が、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の残りの2個の少なくとも1つが窒素原子の $\beta$ 位の炭素に置換基を有するアルキル基を有するものもまた、有効である。

ベンジルピリジニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。



上記一般式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。ただし、 $R^1$ はシアノ基、 $R^2$ はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基も含む。 $n$ は1～5の整数であり、 $m$ は1～7の整数である。

$X$ は $SbF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基

で置換されたこれらアニオン誘導体、および $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{ClO}_4$ 、ハロゲン原子、 $\text{R}-\text{COO}$ 、 $\text{R}-\text{SO}_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここでRは、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

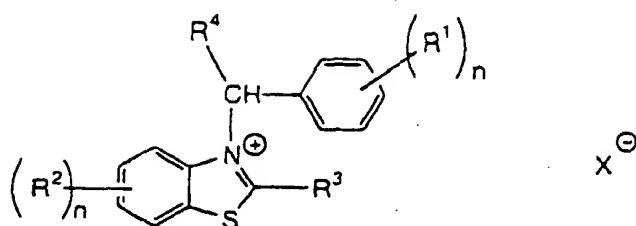
前記一般式で表されるベンジルピリジニウム塩 (A) としては、1-(p-オクタデシルオキシベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(p-オクタデシルオキシベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-(p-オクタデシルオキシベンジル)-4-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

前記一般式で表されるベンジルピリジニウム塩 (B) としては、 $\alpha$ -ナフチルメチルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、 $\alpha$ -ナフチルメチルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、 $\alpha$ -ナフチルメチルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

前記一般式で表されるベンジルピリジニウム塩 (C) としては、シンナミルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、2-ブテニルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、シンナミルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、シンナミルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

配合量は、組成物のエポキシ化合物 (i-1) 及び樹脂 (i-2) の合計に対して通常0.01~20重量%、好ましくは0.1~5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

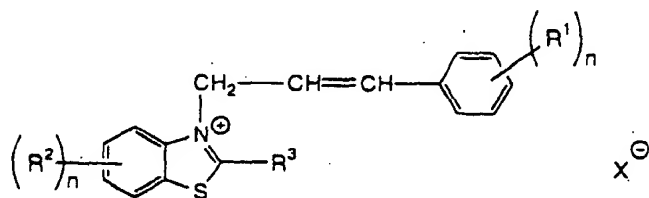
ベンゾチアゾリウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。



上記一般式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 $R^1$ 、 $R^2$ はニトロ基を含む。 $R^4$ は水素原子あるいは芳香族基あるいは複素芳香族基、 $n$ は1～5の整数、 $m$ は1～4の整数である。チアゾリウム環のS原子がO原子で置換されていてもよい。

Xは $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、ハロゲン原子、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここでRは、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

また、下記一般式で表される化合物を用いてもよい。



上記一般式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上

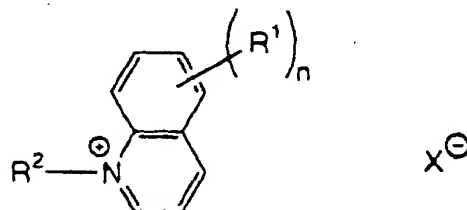
の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 $R^1$ 、 $R^2$ はニトロ基を含む。 $n$ は1～5の整数、 $m$ は1～4の整数である。チアゾリウム環のS原子がO原子で置換されていてもよい。

Xは $SbF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3$ 、 $ClO_4$ 、ハロゲン原子、 $R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここでRは、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

前記一般式で表されるベンゾチアゾリウム塩としては、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)-2-メチルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロホスフェート、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)ベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

配合量は、組成物のエポキシ化合物(i-1)及び樹脂(i-2)の合計に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

キノリニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。



上記一般式中、 $R^1$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲ

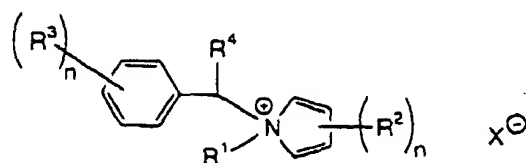
ン原子、ニトロ基、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 $R^2$ は芳香族基あるいは複素芳香族基で置換されたアルキル基およびエチレンやアセチレン等の不飽和結合で置換されているアルキル基の群より選ばれた基である。 $n$ は1～7の整数である。

$X$ は $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、ハロゲン原子、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで $R$ は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

前記一般式で表されるキノリニウム塩としてはN-ベンジル-（5-オクタデシルオキシ）キノリニウム ヘキサフルオロアンチモネート、N-（1-ナフチルメチル）-5-オクタデシルオキシキノリニウム ヘキサフルオロアンチモネート、N-シンナミル-5-オクタデシルオキシキノリニウム ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

配合量は、組成物のエポキシ化合物（i-1）とアクリル樹脂（i-2）の合計に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

ピロリニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。



上記一般式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 $R^4$ は水素原子またはアルキル基である。 $n$ は1～7の整数である。

$X$ は $SbF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3$ 、 $ClO_4$ 、ハロゲン原子、 $R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで $R$ は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

前記一般式で表されるピロリニウム塩としては、 $N-(4-オクタデシルオキシベンジル)-N-メチルピロリニウム$  ヘキサフルオロアンチモネート、 $N-ベンジル-N-4-オクタデシルオキシフェニルピロリニウム$  ヘキサフルオロアンチモネート、 $N-(4-オクタデシルオキシベンジル-N-メチルピロリニウム)$  ヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

配合量は、組成物のエポキシ化合物(i-1)及びアクリル樹脂(i-2)に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

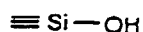
### 3.1.1.2. 有機ケイ素化合物系触媒

前記一般式(I-4)で表される有機ケイ素化合物としては、例えば、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)シラノール、トリス(p-オクタデシルオキシフェニル)シラノール、トリス(p-ドコシルオキシフェニル)シラノール、トリス(m-ヘキサデシルオキシフェニル)シラノール、トリス(m-オクタデシルオキシフェニル)シラノール、トリス(m-ドコシルオキシフェニル)シラ

ノール、ビス（p-ヘキサデシルオキシフェニル）シランジオール、ビス（p-オクタデシルオキシフェニル）シランジオール、ビス（p-ドコシルオキシフェニル）シランジオール、ビス（m-ヘキサデシルオキシフェニル）シランジオール、ビス（m-オクタデシルオキシフェニル）シランジオール、ビス（m-ドコシルオキシフェニル）シランジオール、ビス（p-ヘキサデシルオキシフェニル）メチルシラノール、ビス（p-ヘキサデシルオキシフェニル）エチルシラノール、ビス（p-ヘキサデシルオキシフェニル）プロピルシラノール、ビス（m-ヘキサデシルオキシフェニル）メチルシラノール、ビス（m-ヘキサデシルオキシフェニル）エチルシラノール、ビス（m-ヘキサデシルオキシフェニル）プロピルシラノール、トリス（6-ヘキサデシルオキシナフチル）シラノール、トリス（6-オクタデシルオキシナフチル）シラノール、トリス（6-ドコシルオキシナフチル）シラノール、ビス（6-ヘキサデシルオキシナフチル）シランジオール、ビス（6-オクタデシルオキシナフチル）シランジオール、および、ビス（6-ドコシルオキシナフチル）シランジオール等が挙げられる。

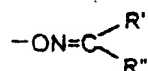
さらに、上記一般式（I-4）で表される有機ケイ素化合物は、水酸基の代わりに加水分解性基で置換されていてもよい。あるいは、上記一般式（I-4）で表される有機ケイ素化合物は、光照射によりシラノールを発生することが可能な置換基が導入されていてもよい。いずれの場合も、本発明の第1の硬化触媒の1成分として用いることができる。

ここで、「加水分解性基」とは、ケイ素に直接結合する残基であって、水の存在下において一定温度以上で加水分解して下記化学式で表されるシラノール性水酸基を生成する残基である。



このような基としては、例えば、炭素原子数1～5個のアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基、パラクロルフェノキシ基等のアリールオキシ基；アセト

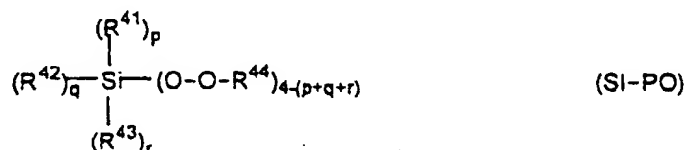
キシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基等のアシロキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基等の炭素原子数 2 ～ 12 個のアルケニルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基；次式で表わされる基を挙げることができる。



(式中、R' および R'' は同一であっても異なってもよく、炭素原子数 1 ～ 5 個のアルキル基を表わす)

一方、光照射によってシラノールを生じる置換基を有するケイ素化合物としては、ペルオキシシラノ基、o-ニトロベンジルオキシ基、 $\alpha$ -ケトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物が好ましい。

上記ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物は、下記一般式 (SI-PO) で表わすことができる。



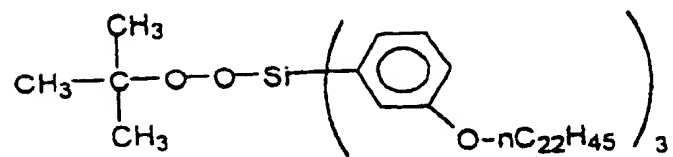
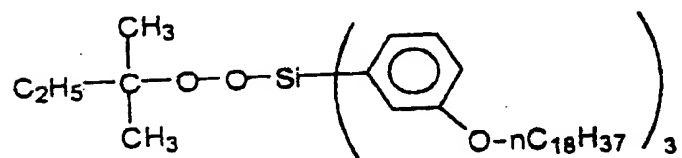
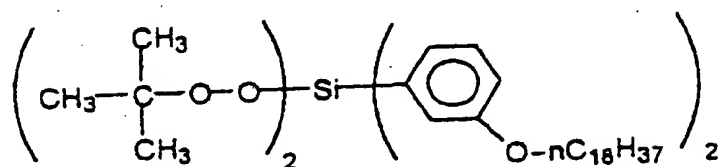
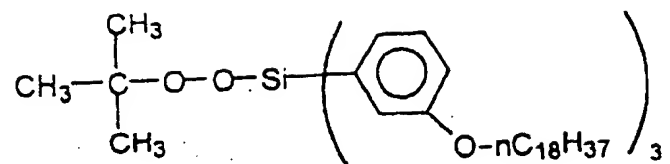
(式中、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>およびR<sup>43</sup>は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1 ～ 30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する。R<sup>44</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表わし、p、q、r は各々 0 ～ 3 整数であり、かつ  $1 \leq p + q + r \leq 3$  である。)

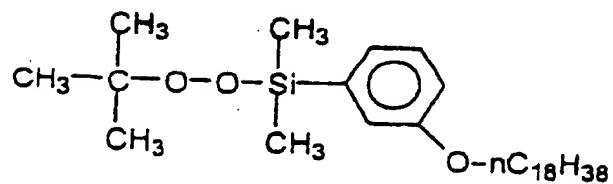
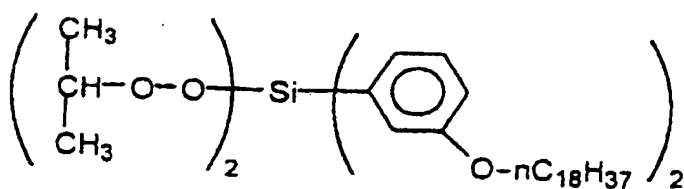
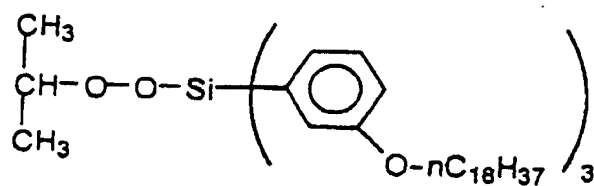
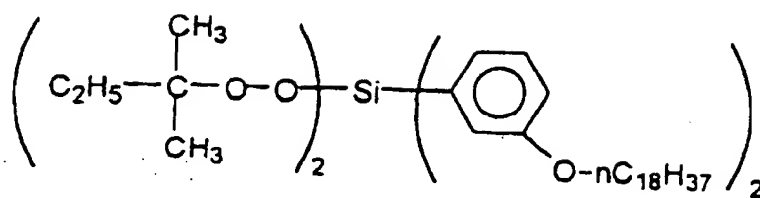


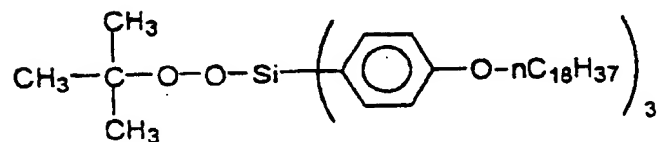
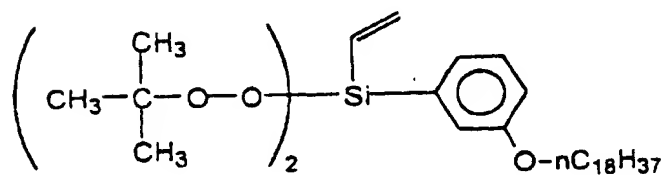
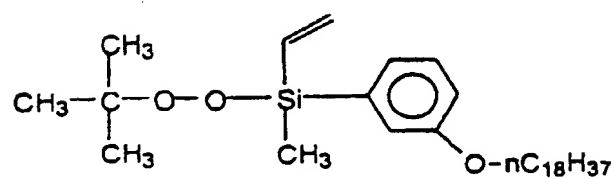
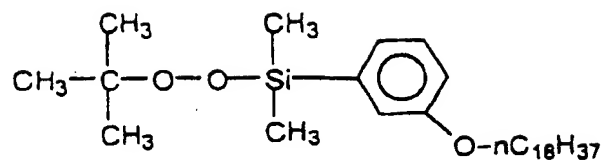
上記一般式において、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ および $R^{43}$ として導入され得る置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) の $R^{11}$ ~ $R^{18}$ に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

また、上記一般式において、 $R^{44}$ として導入され得るハロゲン原子としては、例えば、塩素および臭素原子を、炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチルおよびネオペンチル基を、炭素数1~5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシおよび*n*-ペンチルオキシ基を、アリーール基としては、例えば、フェニル、ナフチルおよびアントラニル基を、アラルキル基としては、例えば、ベンジルおよびフェネチル基を、それぞれ挙げる事ができる。なお、これらの基は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

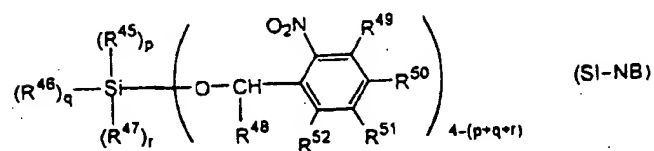
ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げる事ができる。







前記オーニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、下記一般式（S I-NB）で表わすことができる。



（式中、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ および $\text{R}^{47}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ、水

素原子、炭素原子数 1 ～ 30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する。R<sup>48</sup>は水素原子、炭素数 1 ～ 10 の非置換もしくは置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を表わし、R<sup>49</sup>、R<sup>50</sup>、R<sup>51</sup>およびR<sup>52</sup>は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、アセチル基、アリル基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、非置換もしくは置換アリール基またはアリールオキシ基を表わし、p、qおよびrはそれぞれ 0 ～ 3 の整数であって、かつ  $0 \leq p + q + r \leq 3$  である。)

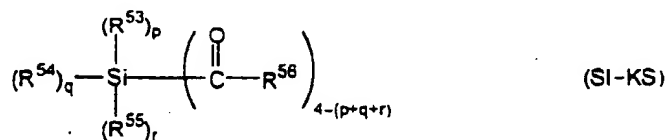
上記一般式において、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>およびR<sup>47</sup>として導入され得る置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式 (I-1) ～ (I-5) のR<sup>11</sup>～R<sup>18</sup>に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

上記一般式において、炭素数 1 ～ 10 (または炭素数 1 ～ 5) の非置換もしくは置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基およびシアノメチル基が挙げられ、炭素数 1 ～ 10 (または炭素数 1 ～ 5) のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基およびn-ブトキシ基が挙げられる。非置換もしくは置換アリール基としては、例えば、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-クロロフェニル基およびp-トリフルオロメチルフェニル基が挙げられ、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基が挙げられる。

前記o-ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、例えば、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) (o-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) (o-ニトロベンジルオキシ) シラン、

キシ) メチルシラン、ビニルメチル (p-ヘキサデシルオキシフェニル) (o-ニトロベンジルオキシ) シラン、t-ブチルメチル (p-ヘキサデシルオキシフェニル) (o-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ビス (o-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ビス (o-ニトロベンジルオキシ) シラン、メチル (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ビス (o-ニトロベンジルオキシ) シラン、t-ブチル (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ビス (o-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) (3, 4, 5-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) (4, 5, 6-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) (5-メチル-4-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) (4, 5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、およびトリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) (2, 6-ジニトロベンジルオキシ) シラン等を挙げるることができる。

前記  $\alpha$ -ケトシリル基を有するケイ素化合物は、下記一般式 (SI-KS) で表すことができる。



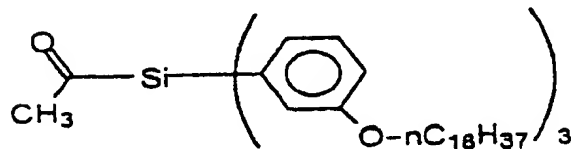
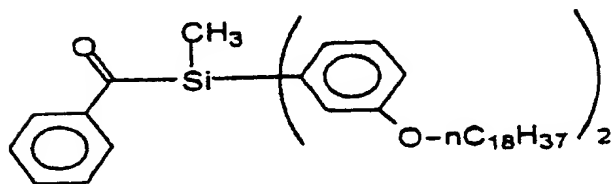
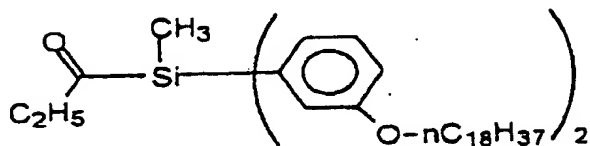
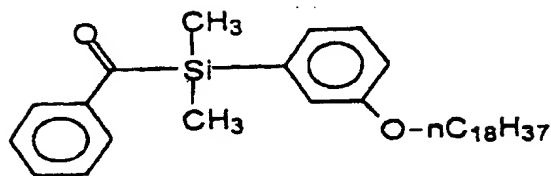
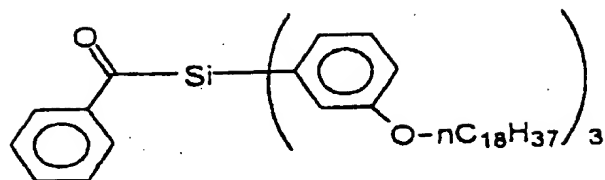
(式中、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ および $R^{55}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。 $R^{56}$ は、水素原子、ビニル基、アリル基、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1

～10のアルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基を表わし、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ はそれぞれ0～3の整数であって、かつ $1 \leq p + q + r \leq 3$ である。)

上記一般式において、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ および $R^{55}$ として導入され得る置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式(I-1)～(I-5)の $R^{11}$ ～ $R^{18}$ に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

また上記一般式において、 $R^{56}$ として導入され得る炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基および $n$ -オクチル基を、炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 $n$ -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基、 $n$ -ヘプチルオキシ基および $n$ -オクチルオキシ基を、アリール基としては、例えば、フェニル基およびナフチル基を、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基およびナフチルオキシ基を、それぞれ挙げることができる。なお、これらの基は、場合によってはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、およびメトキシ基等の置換基を有していてもよい。

前記 $\alpha$ -ケトシリル基を有するケイ素化合物のより具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。



上記光照射によってシラノールを発生するケイ素化合物は、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられ、その配合量は、組成物中のエポキシ化合物とアクリル樹脂に対して通常0.001~20重量%、好ましくは0.1~10重量%である。配合量が0.001重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがあり、また20重量%を越えて用いることは可能ではあるが、コス



ト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

### 3. 1. 1. 3. フェノール系触媒

前記一般式 (I-5) で表される化合物としては、例えば、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホンモノオクタデシルエーテル、ビス (4-ヒドロキシ-3-オクタデシルオキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィドモノオクタデシルエーテル、(4-ヒドロキシフェニル) オクタデシルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルモノオクタデシルエーテル、およびビス (2-(6-ヒドロキシフェニル)) スルホンモノオクタデシルエーテルなどが挙げられる。

上記化合物は、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられ、その配合量は、組成物中の化合物 (i-1) と樹脂 (i-2) に対して通常0.01~2.0重量%、好ましくは0.5~10重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがあり、また20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分が物性に悪影響を与えるおそれがある。

上述したようなカチオン重合触媒成分のうち、一般式 (I-4) で表される有機ケイ素化合物および一般式 (I-5) で表される化合物は、一般式 (II-1)、(II-2)、(II-3) で表される金属化合物と組み合わせて用いられ、この場合には成分の少なくとも一成分が加熱と冷却過程において溶解、析出を可逆的に繰り返せばよく、他方の成分はその限りでない。したがって、この場合において、上記一般式 (I-4)、(I-5) で表される化合物、および一般式 (II-1)、(II-2)、(II-3) で表される金属化合物 (3'') は、必ずしも炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する必要はない。

具体的には、一般式 (I-4) で表される有機ケイ素化合物としては、ジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノールなどが挙げられる。

一般式 (I-5) で表される化合物としては、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、シアノフェノール、ニトロフェノール、2, 2-ジヒドロキシフェニルプロパン、カテコール、p, p'-ビフェノール、レゾルシノールなどが挙げられる。

また一般式 (I-3) で表される鉄芳香族化合物としては、実施例の後で補足説明で述べられるものが挙げられる。

また、一般式 (I-1) で表されるスルホニウム塩、および一般式 (I-2) で表されるヨードニウム塩は、前述の一般式 (II-1)、(II-2)、(II-3) で表される金属化合物 (3'') と組み合わせて用いることもできる。この場合、金属化合物は上述したように、必ずしも炭素数 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する必要はない。

上述したような一般式 (I-1) で表されるスルホニウム塩、(I-2) で表されるヨードニウム塩、および (I-3) で表される鉄芳香族化合物は、熱に対して活性を上げるのみならず、光、電子線などの放射線に対しても活性を有している。すなわち、熱または電子線で励起されたこれらスルホニウム塩、ヨードニウム塩および鉄芳香族化合物は、本発明に係るイオン重合性物質の重合を進行させる硬化触媒であり、こうした触媒とイオン重合性物質等とを配合して本発明 (i) の樹脂組成物が調製される。

#### 3. 1. 1. 4. カチオン重合触媒 (3') でのビニル化合物の重合反応

本発明においてカチオン重合性物質がビニルエーテルなどのビニル化合物の場合には、重合反応に際して通常、触媒、モノマーなどに不活性な溶媒を用いた溶液重合が行われるが、場合によっては塊状重合も行われる。

溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレンのような芳香族炭化水素類、n-ヘキサン、n-ヘプタンのような脂肪族炭化水素類、シクロヘキサンのような脂環式炭化水素類、石油エーテル、リグロインのような炭化水素混合物類、クロルベンゼン、ジクロルエタンのようなハロゲン化炭化水素類などが使用

でき、また、これらビニル化合物の重合反応は常圧または加圧下で行われ、反応温度は20℃以上の温度、好ましくは工業的に加熱が容易な60～150℃である。

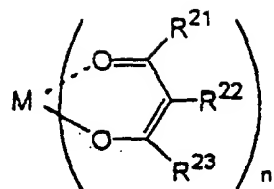
### 3. 1. 1. 5. カチオン重合触媒（3'）と硬化性樹脂成分との混合

また、において重合触媒として使用されるヨードニウム塩、スルホニウム塩、および鉄芳香族化合物は、室温下でカチオン重合反応を開始しないため、必要に応じて予め樹脂組成物（硬化性樹脂成分ともいう。）と触媒とを一液化して保存しておくことも可能である。

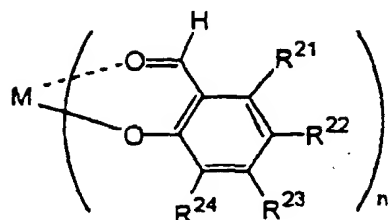
本発明に使用されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩、および鉄芳香族化合物は、エポキシ化合物100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.1～5重量部である。0.01重量部未満の場合には十分な重合物が得られない。一方、20重量部を越える添加量では、重合後の物性において好ましいものが得られず、コスト面においても好ましくない。

### 3. 1. 2. 金属化合物（3''）

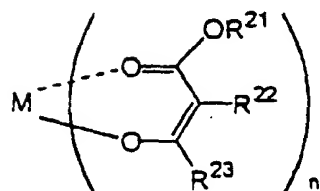
次に、本発明の第1の硬化触媒の他の成分である金属化合物（3''）について、詳細に説明する。配合され得る金属化合物（3''）の代表的なものとしては、下記一般式（II-1）、（II-2）および（II-3）で表される化合物が挙げられる。



(II-1)



(II-2)

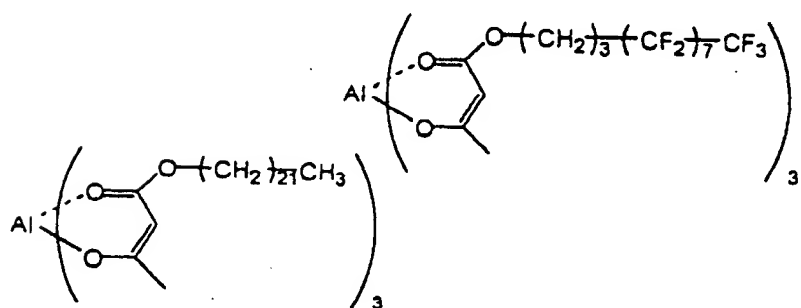
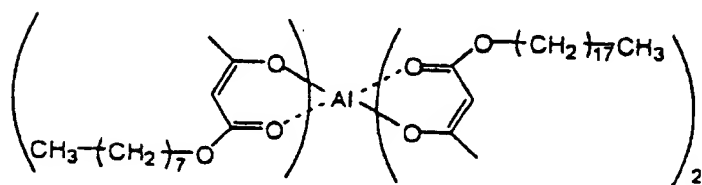
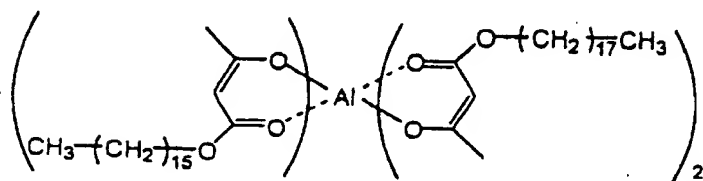
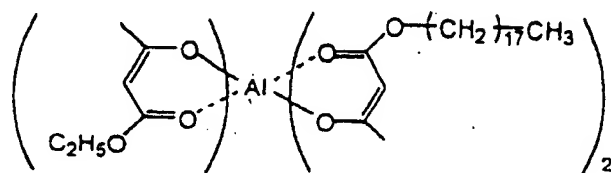


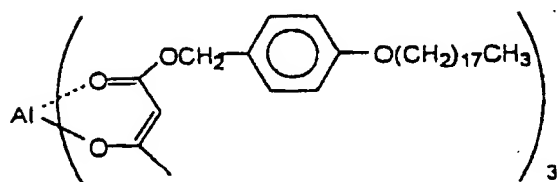
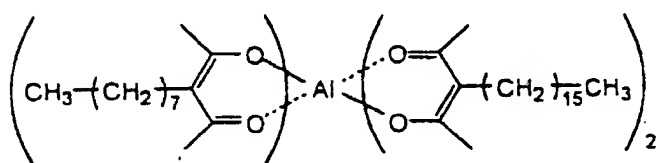
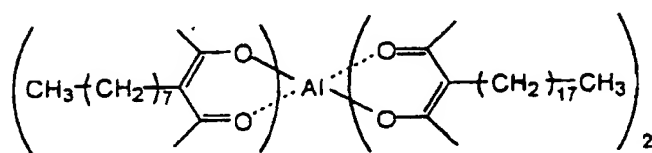
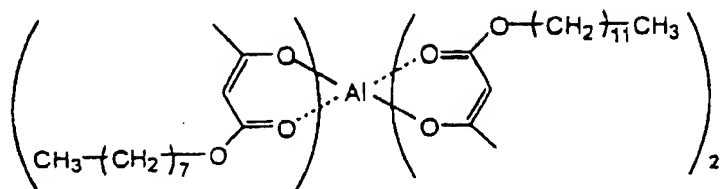
(II-3)

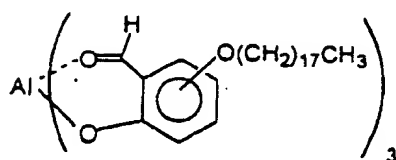
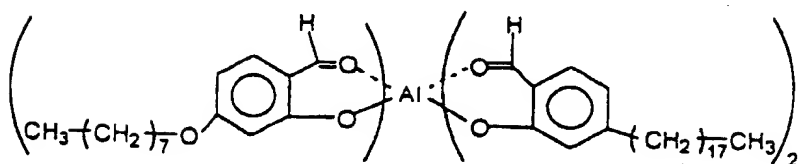
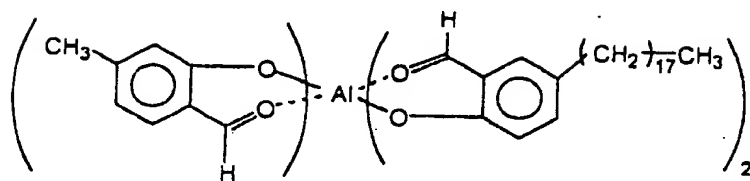
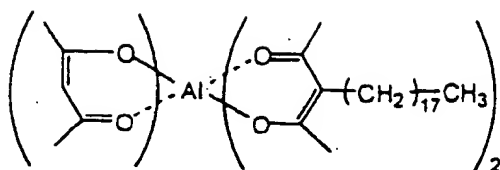
(上記一般式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、Sn、およびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

前記一般式(II-1)、(II-2)、(II-3)で表される化合物としては、例えば、トリス(オクタデシルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(ヘキサデシルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(テトラデシルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(ドデシルアセトアセテート)アルミニウム、トリ

ス（オクチルサリチルアルデヒド）アルミニウム、トリス（3-オクタデシルアセチルアセテート）アルミニウム、および下記化学式で表わされる化合物が挙げられる。







さらに、上述した化学式におけるアルミニウムを、Ti, Cr, Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, ZrまたはZn原子に変更したキレート化合物もまた、本発明(i)の第1の硬化触媒の金属化合物(3'')成分として用いることができる。

なお、上述した一般式(II-1)、(II-2)、(II-3)で表される化合物においては、金属原子(M)の結合手が全て配位子と結合している必要はなく、配位子の代わりに1個のアルコキシ基、フェノキシ基、アシロキシ基と結合して

いてもよい。また、全ての結合手がこれらの基と結合していてもよい。

これらの金属化合物（3''）は、組成物中に1種または2種以上が混合して用いられ、その添加量は、組成物中のエポキシ化合物等の樹脂に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.5～10重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分が物性に悪影響を与える場合があり、好ましくない。これらの金属化合物（3''）を用いた場合には、硬化後の樹脂中にイオン性物質を残留させることがほとんどない。

### 3.1.3. 金属化合物（3''）と組み合わせて用い得る化合物

本発明の第1の硬化触媒は、上述したようなカチオン重合触媒成分および金属化合物（3''）の少なくとも1種を含有するものであり、いずれか一方の成分が含まれない場合もあり得る。

例えば金属化合物（3''）は、次のような他の成分と組み合わせて、本発明の第1の硬化触媒を構成することができる。金属化合物（3''）と混合して用い得る化合物としては、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシラン、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサンおよびフェノール化合物からなる群から選択された少なくとも1種の化合物が挙げられる。

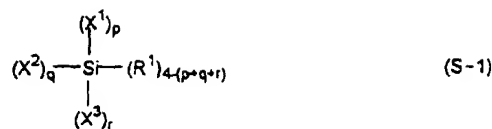
なお、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、または光照射によりシラノールを発生することが可能なケイ素化合物もまた、上述したような金属化合物（3''）と組み合わせて第1の硬化触媒を得ることができる。

ここで、「加水分解性基」とは、一般式（I-4）に導入され得る基としてすでに説明したようなケイ素に直接結合する残基であり、前述と同様の基が挙げられる。

#### 3.1.3.1. 水酸基を有するオルガノシラン、水酸基を有するオルガノシロキサン

用い得るオルガノシランは、下記一般式（S-1）で表わすことができる。

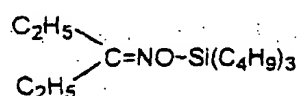
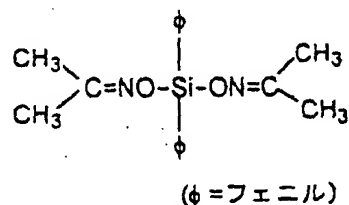




(式中、 $R^1$ は水酸基または前記加水分解性基を意味し、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ は同一であっても異なってもよく、各々、炭素原子数1～12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニル基、パラニトロフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；またはアセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わし、 $p$ 、 $q$ および $r$ は各々0～3の整数であって、 $p+q+r$ は3以下である)

前記オルガノシランのうち、第1の硬化触媒においてより好ましいものの具体例としては、ジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノール、ジフェニル(メチル)シラノール、フェニル(ビニル)シランジオール、トリ(パラメトキシフェニル)シラノール、トリアセチルシラノール、ジフェニル(エチル)シラノール、ジフェニル(プロピル)シラノール、トリ(パラニトロフェニル)シラノール、フェニルジビニルシラノール、2-ブテニルジフェニルシラノール、ジ(2-ペンテニル)フェニルシラノール、フェニルジプロピルシラノール、パラメチルベンジルジメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリメチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、トリイソブチルシラノールのようなシラノール類を挙げることができる。また、加水分解性基を有するオルガノシランの具体例としては、トリフェニル(メトキシ)シラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニル(エトキシ)シラン、ジフェニル(メチル)メトキシシラン、フェニル(ビニル)(メチル)(メトキシ)シラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリ(パラメトキシフェニル)メトキシシラン、トリアセチル(メトキシ)シラン、ジフェニル(エチル)(エトキシ)シラン、ジフェニル

ル（プロピル）（エトキシ）シラン、ジフェニル（メチル）（アセトキシ）シラン、ジフェニルジプロピオニルオキシシラン、ジフェニル（メチル）（トリフェニルアセトキシ）シラン、トリ（パラニトロフェニル）（メトキシ）シラン、トリアセチル（メトキシ）シラン、フェニルジビニル（プロポキシ）シラン、2-ブテニルジフェニル（メトキシ）シラン、ジ（2-ペンテニル）（フェニル）（エトキシ）シラン、フェニルジプロピル（メトキシ）シラン、トリ（パラメトキシフェニル）（エトキシ）シラン、パラメチルベンジルトリメトキシシラン、トリフルオロアセチルトリメトキシシラン、ジ（パラクロルフェニル）ジエトキシシラン、トリエチル（メトキシ）シラン、トリメチル（メトキシ）シラン、トリプロピル（メトキシ）シラン、トリブチル（エトキシ）シラン、トリイソブチル（アセトキシ）シラン、および下記化学式で表わされる化合物を挙げることができる。



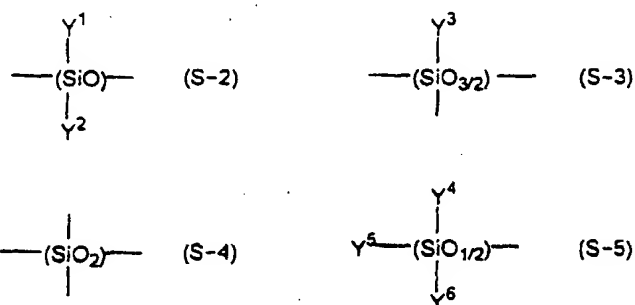
さらに、前記例の他に、水酸基と加水分解性基との両方を有するオルガノシランも勿論用いることができる。

上述したようなケイ素原子に直接結合した水酸基または加水分解性基を有するオルガノシランは、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられる。

その配合量は、組成物中のエポキシ化合物（i-1）とアクリル樹脂（i-2）に対して、通常0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%である。配合量が0.001%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分

の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくない。

本発明(i)の第1の硬化触媒に好適に用いることができるオルガノシロキサンは、下記式(S-2)で表わされる二官能性単位および/または下記式(S-3)で表わされる三官能性単位からなる、分岐を有することもある直鎖状または環状のシロキサンであり、場合によっては下記式(S-4)で表わされる四官能性単位を含んでいてもよい。さらに、このオルガノシロキサンは、シロキサン鎖が末端を有する場合には、下記式(S-5)で表わされる一官能性単位によって封じられたものであり、特に、構成単位の少なくとも1つが水酸基または加水分解性基を少なくとも1つ含む。

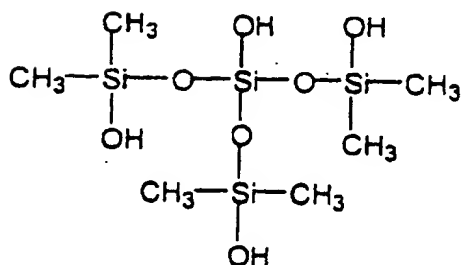
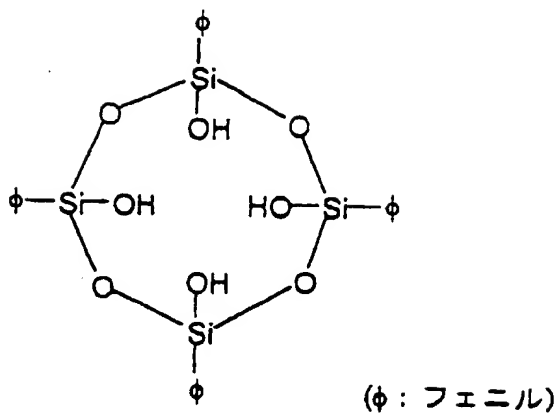


(式中、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ および $Y^6$ は同一であっても異なってもよく、各々、水酸基もしくは加水分解性基；炭素原子数1～12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニル基、パラシアノフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わす)

前記オルガノシロキサンのうち、重合度が50以下で、水酸基および/または加水分解性基の当量が1,000以下のものがより好ましく、さらには当量が50～500であるものが好ましい。

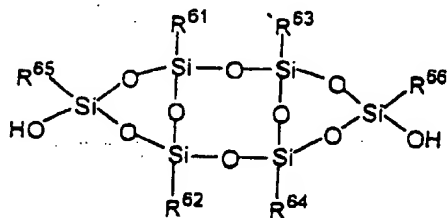
このような好ましいオルガノシロキサンの具体例としては、水酸基を有するものとして、1,3-ジヒドロキシ-1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシ

ロキサン、1, 5-ジヒドロキシ-1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリフェニルトリシロキサン、1, 7-ジヒドロキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルトetraシロキサン、1, 3-ジヒドロキシテトラフェニルジシロキサン、1, 5-ジヒドロキシヘキサフェニルトリシロキサン、1, 7-ジヒドロキシオクタフェニルトetraシロキサン、1, 5-ジヒドロキシ-3, 3-ジメチル-1, 1, 5, 5-テトラフェニルトリシロキサン、1, 3-ジヒドロキシテトラ(ジメチルフェニル)ジシロキサン、1, 5-ジヒドロキシヘキサエチルトリシロキサン、1, 7-ジヒドロキシオクタプロピルテトラシロキサン、1, 3, 5-トリヒドロキシ-3-エチル-1, 1, 5, 5-テトラメチルトリシロキサン、1, 5-ジヒドロキシ-1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジ-p-トリルトリシロキサン、および下記化学式で表わされる化合物を挙げることができる。



また、SH6018（トーレシリコン（株）製：水酸基当量400、分子量1,600のメチルフェニルポリシロキサン）などの商品名で入手し得るシリコン樹脂も用いることができる。

一般に、下記一般式で表わされるポリシロキサンも使用することができる。



（上記一般式中、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ および $R^{66}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水酸基もしくは加水分解性基；炭素原子数1～12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニ

ル基、パラシアノフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリール基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わす。）

上述したようなケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサンは、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられる。

その配合量は、組成物中のエポキシ化合物（i-1）及びアクリル樹脂（i-2）に対して、通常0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%である。配合量が0.001%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくない。

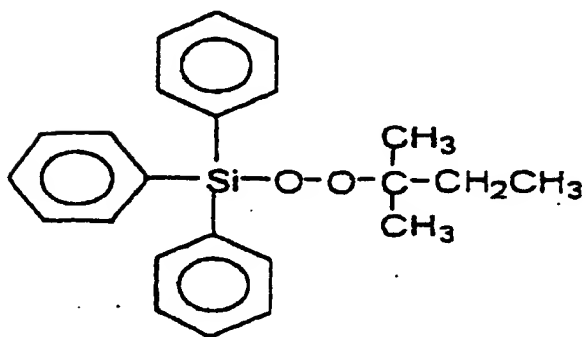
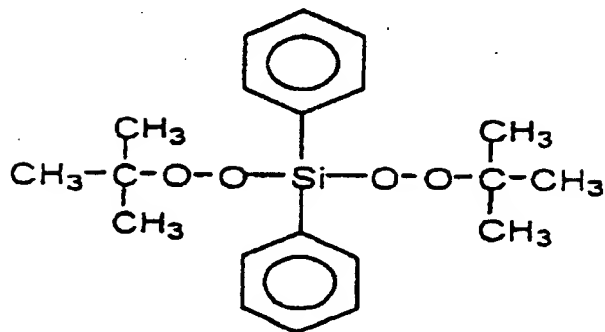
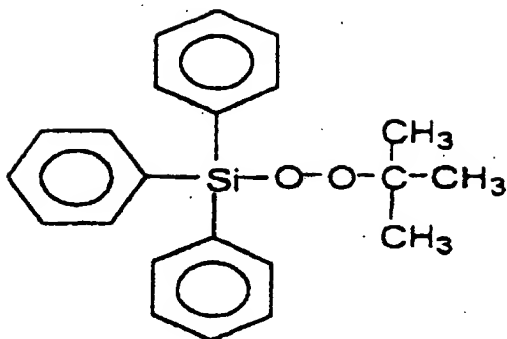
### 3.1.3.2. 光照射によりシラノールを発生することが可能なケイ素化合物

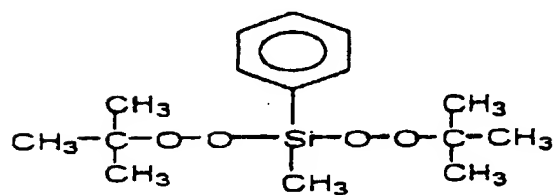
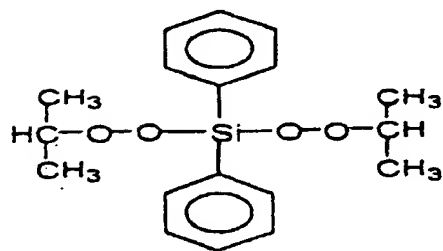
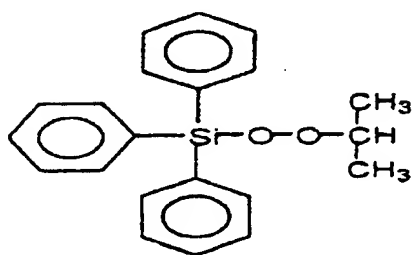
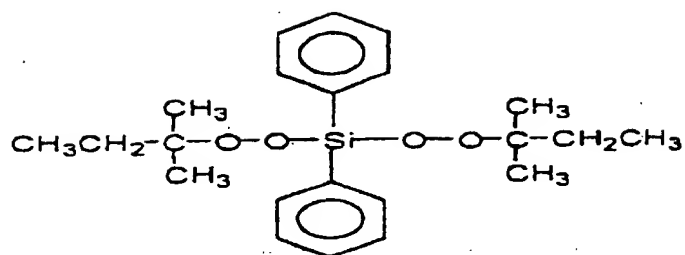
配合され得る光照射によってシラノールを生ずるケイ素化合物としては、ペルオキシシラノ基、 $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基、 $\alpha$ -ケトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物が好ましい。

ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物は、一般式（I-4）においてすでに説明したような一般式（SI-PO）で表される化合物である。ただし、この場合には、前記一般式中の $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、および $R^{43}$ としては、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、アリール基、またはアラルキル基が導入される。これらは、同一であっても異なってもよい。

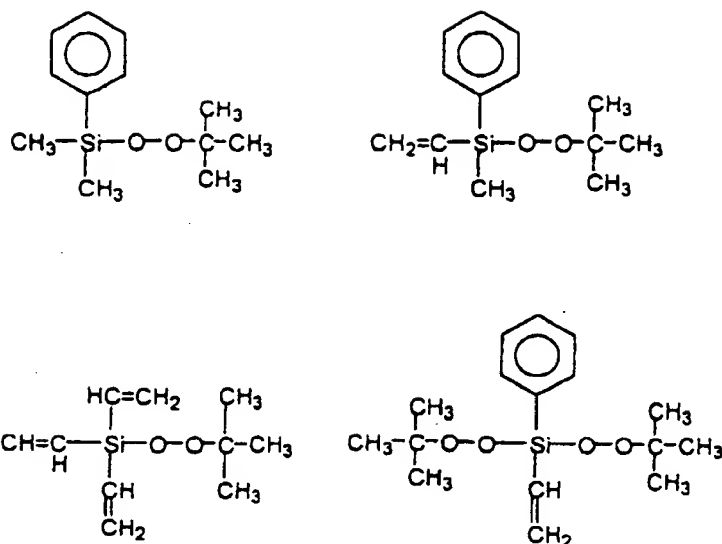
ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基等としては、 $R^{44}$ に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。





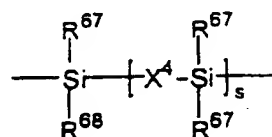




前記  $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、一般式 (I-4) においてすでに説明したような一般式 (SI-NB) で表される化合物である。ただしこの場合には、 $R^{45}$ ,  $R^{46}$ , および  $R^{47}$  としては、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、アリル基、炭素数 1~10 の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数 1~10 のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基、アリールオキシ基またはシロキシ基が導入される。これらは同一であっても異なってもよい。

ハロゲン原子としては、例えば塩素原子および臭素原子を、炭素数 1~10 の置換もしくは非置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、*tert*-ブチル基、 $n$ -ペンチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基およびシアノメチル基が挙げられ、炭素数 1~10 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基および  $n$ -ブトキシ基が挙げられる。非置換もしくは置換アリール基としては、例えば、フェニル基、 $p$ -メトキシフェニル基、 $p$ -クロロフェニル基および  $p$ -トリフルオロメチルフェニル基が挙げられ、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基が挙げられる。

また、前記  $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、 $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ基を末端基とし、主鎖が次式で表わされる基からなる化合物であってもよい。



(式中、 $s$  は 1 以上の整数を表わし、 $\text{R}^{67}$  および  $\text{R}^{68}$  は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、アリル基、炭素数 1 ~ 10 の非置換もしくは置換アルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、非置換もしくは置換アリール基、アリールオキシ基又はシロキシ基を表わし、 $\text{X}^4$  は酸素原子、アルキレン基またはアリールジイル基を表わす。)

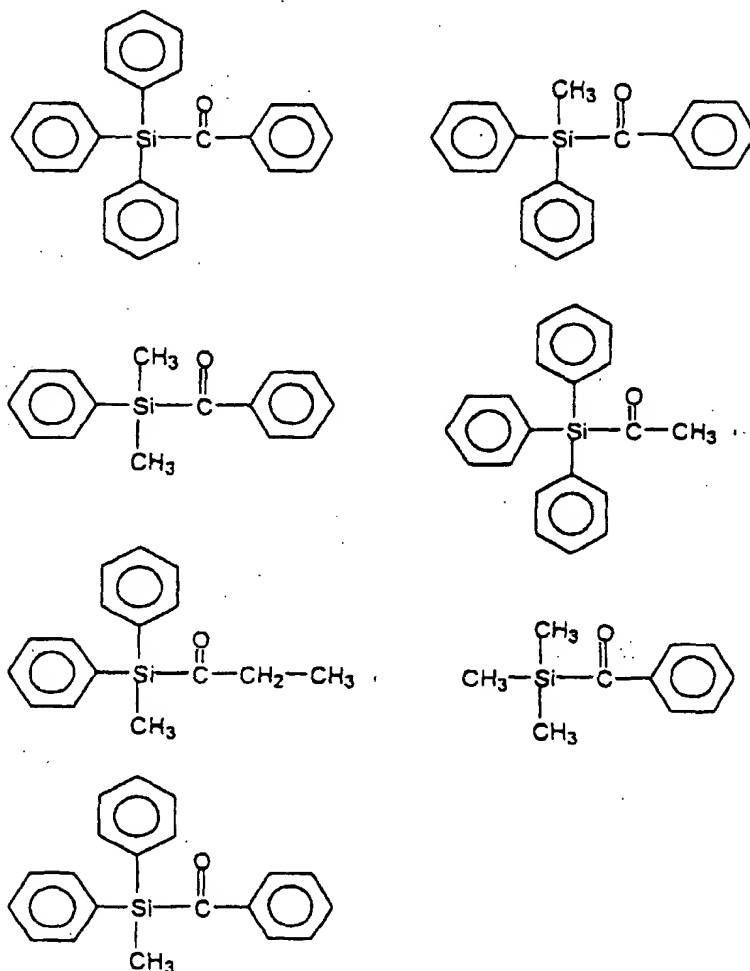
前記  $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、トリメチル ( $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルフェニル ( $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル ( $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル ( $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル ( $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、 $t$ -ブチルメチルフェニル ( $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリエチル ( $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリ (2-クロロエチル) - $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシシラン、トリ (p-トリフルオロメチルフェニル) - $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシシラン、トリメチル [ $\alpha$ -( $\text{o}$ -ニトロフェニル) - $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ] シラン、ジメチルフェニル [ $\alpha$ -( $\text{o}$ -ニトロフェニル) - $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ] シラン、メチルフェニルジ [ $\alpha$ -( $\text{o}$ -ニトロフェニル) - $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ] シラン、トリフェニル ( $\alpha$ -エチル- $\text{o}$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリメチル (3-メチル-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルフェニル (3, 4, 5-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (4, 5, 6-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル

(5-メチル-4-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル(4, 5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル(4, 5-ジクロロ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル(2, 6-ジニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル(2, 4-ジニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル(3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル(3, 4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルジ(ο-ニトロベンジルオキシ) シラン、メチルフェニルジ(ο-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルフェニルジ(ο-ニトロベンジルオキシ) シラン、t-ブチルフェニルジ(ο-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジエチルジ(ο-ニトロベンジルオキシ) シラン、2-クロロエチルフェニルジ(ο-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ(ο-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ(3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ(3, 4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ(2, 6-ジニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ(2, 4-ジニトロベンジルオキシ) シラン、メチルトリ(ο-ニトロベンジルオキシ) シラン、フェニルトリ(ο-ニトロベンジルオキシ) シラン、p-ビス(ο-ニトロベンジルオキシジメチルシリル) ベンゼン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ(ο-ニトロベンジルオキシ) ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサフェニル-1, 5-ジ(ο-ニトロベンジルオキシ) トリシロキサン、およびSiCl含有シリコーン樹脂とο-ニトロベンジルアルコールとの反応により生成するケイ素化合物を挙げることができる。

前記α-ケトシリル基を有するケイ素化合物は、一般式(I-4)においてすでに説明したような一般式(SI-KS)で表される化合物である。ただしこの場合には、前記一般式中のR<sup>53</sup>、R<sup>54</sup>およびR<sup>55</sup>としては、水素原子、ビニル基、アリル基、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、アリール基またはアリルオキシ基が導入される。これらは同一であっても異なってもよい。

$R^{53}$ 、 $R^{54}$ および $R^{55}$ に導入され得る炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基等としては、 $R^{56}$ に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

$\alpha$ -ケトシリル基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、下記化学式で表わされる化合物を挙げることができる。



上述したような光照射によってシラノールを発生するケイ素化合物は、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられ、その配合量はエポキシ化合物とアクリル樹脂に対し通常0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%である。配合量が0.001重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能ではあるが、コス

ト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

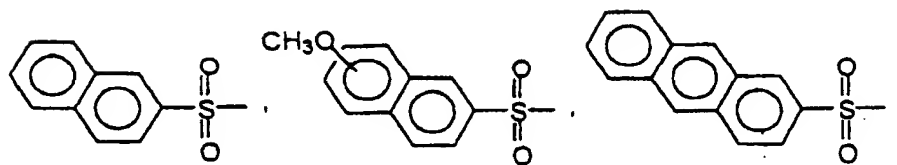
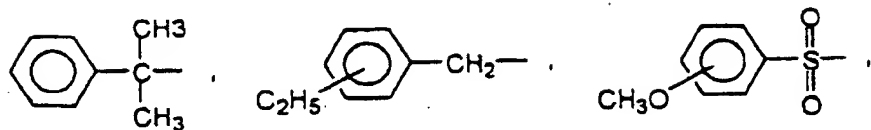
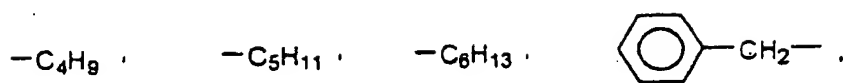
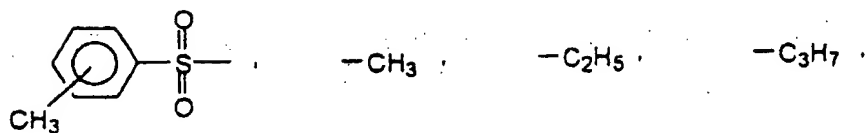
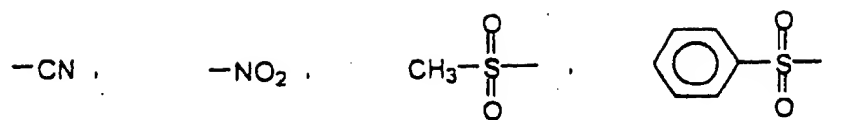
### 3. 1. 3. 3. フェノール化合物

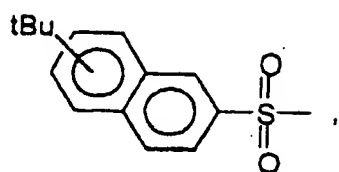
用い得るフェノール化合物としては、例えば、下記一般式 (Ph-1) で表されるものが挙げられる。



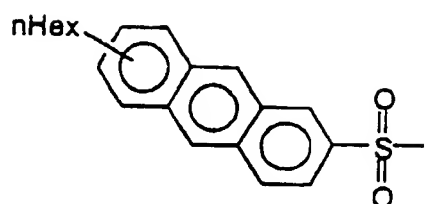
(上記一般式 (Ph-1) 中、 $\text{Ar}^2$ は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基を表わし、 $n$ は1～10の整数である。)

前記一般式 (Ph-1) において、 $\text{Ar}^2$ で表わされる置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式 (I-1) ～ (I-5) の $\text{R}^{11}$ ～ $\text{R}^{18}$ に導入され得るとして列挙したような基を挙げることができる。これらの置換された芳香族基または複素芳香族基の置換基としては、炭素数が1以上の有機基を挙げることができ、複数存在する場合には、各々同一であっても異なってもよい。このような置換基の具体的な例としては、以下に示す有機基を挙げることができる。

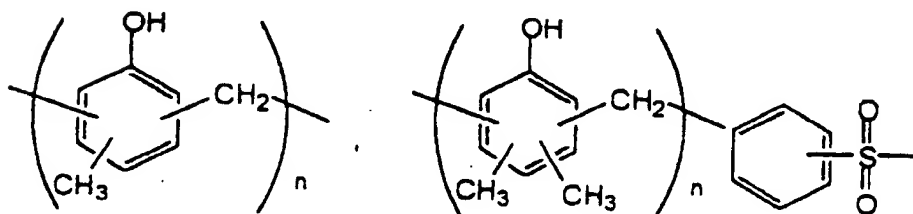
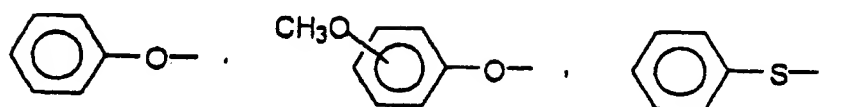




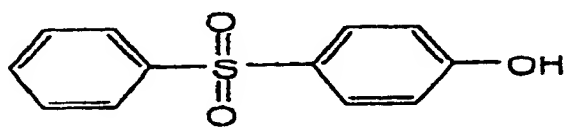
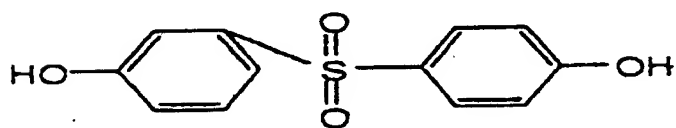
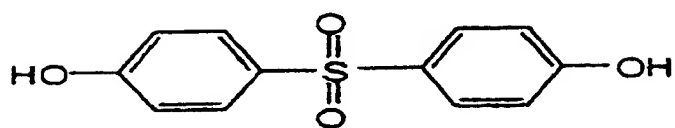
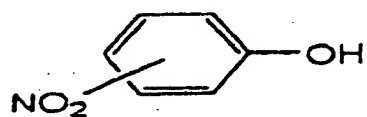
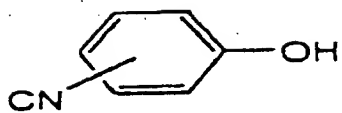
(Buはブチル基を表わす)



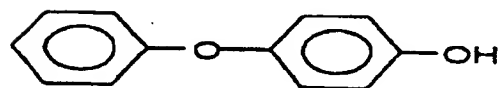
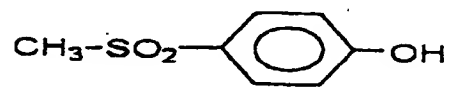
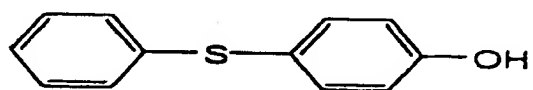
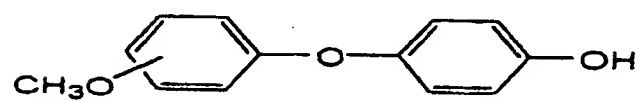
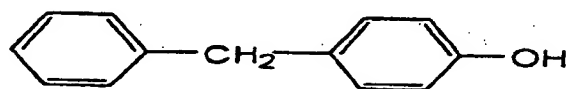
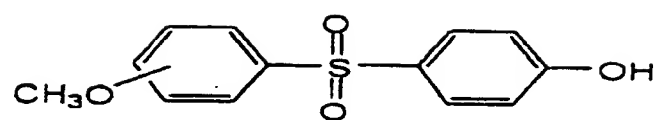
(Hexはヘキシル基を表わす)

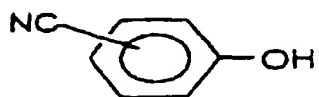
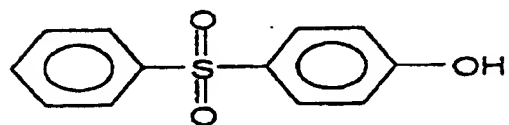
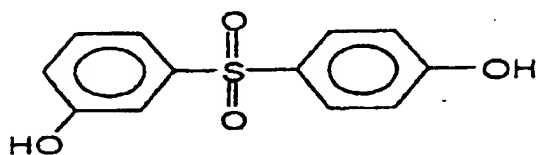
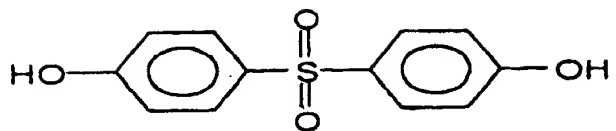


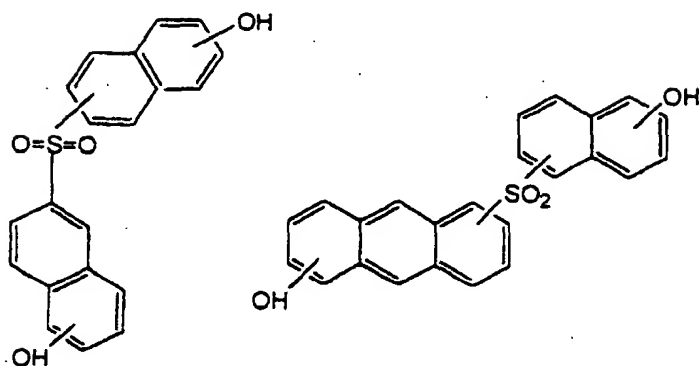
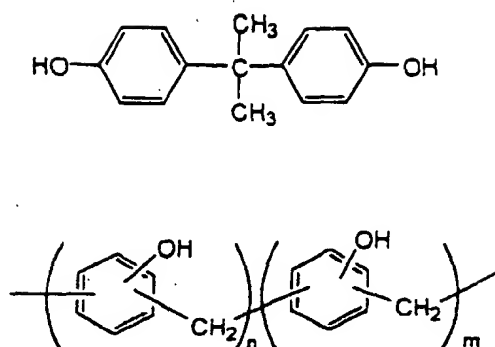
前記一般式 (Ph-1) で表わされる化合物のより具体的な例としては、以下に示す化合物を挙げることができる。











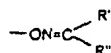
これらのフェノール化合物は、単独でまたは複数種を組み合わせる用いることができる。

本発明（i）に係わる第1の硬化触媒において上述したようなフェノール化合物を配合する場合には、その配合量は、エポキシ化合物（i-1）とアクリル樹脂（i-2）に対して0.1～50重量％程度とすることが好ましい。0.1重量％未満の場合には、硬化反応を十分に進行させることが困難となる。一方、50重量％を越えると、コスト高や硬化物の機械的強度が低下する傾向にある。

### 3.1.3.4. 加水分解性基を有する有機ケイ素化合物

ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物としては、炭素原子数1～5個のアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基、パラクロルフェノキシ基等のアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブ

タノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基等のアシロキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基等の炭素原子数 2 ～ 12 個のアルケニルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基；次式で表わされる基を有する有機ケイ素化合物を挙げることができる。



（式中、R' および R'' は同一であっても異なってもよく、炭素原子数 1 ～ 5 個のアルキル基を表わす）

上述したようなケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物は、組成物中に 1 種もしくは 2 種以上が混合して用いられる。配合量は、エポキシ化合物とアクリル樹脂に対して、通常 0.001 ～ 20 重量%、好ましくは 0.01 ～ 10 重量%である。配合量が 0.001 % 未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがあり、20 重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくない。

### 3.2. 第 2 の硬化触媒

次に、本発明 (i) に係る第 2 の硬化触媒について説明する。

本発明 (i) に係る第 2 の硬化触媒は、前記一般式 (III-1') および (III-2) で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種の化合物を含有する。

前記一般式 (III-1') において R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> として導入され得る炭化水素基としては、前記一般式 (I-1) ～ (I-5) の R<sup>11</sup> ～ R<sup>18</sup> に導入され得るとして列挙したような基を挙げることができる。なお、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> がいずれも炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基あるいは複素芳香族基であれば、より好ましい。

具体的には、前記一般式 (III-1') で表される化合物としては、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ブチルホスフィン、ビス (m-オクタデシルオキ

シフェニル) ブチルホスフィン、ビス(p-オクタデシルオキシフェニル) デシルホスフィン、p-オクタデシルオキシフェニルジブチルホスフィン、p-オクタデシルオキシフェニルオクタデシルホスフィン等が挙げられる。

また、前記一般式(III-1')で表される化合物としては、前記一般式(III-1)で表される化合物を用いることができる。

前記一般式(III-1)において $R^{31}$ として導入され得る炭化水素基、および一般式(III-2)において $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ および $R^{35}$ として導入され得る炭化水素基としては、前記一般式(I-1)~(I-5)の $R^{11}$ ~ $R^{18}$ に導入され得るとして列挙したような基を挙げることができる。また、こうした炭化水素基は、F, Si, O, N, S等のヘテロ原子が含有されていてもよい。

一般式(III-1)、(III-2)で表わされる化合物としては、前述のものが挙げられる。

一般式(III-1)あるいは一般式(III-2)と同様に用いられるアニオン系触媒としては、以下の化合物類を挙げることができる。

具体的なアニオン系化合物としては、直鎖状第3級アミン、ピペラジン、ピリジン、ピコリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-1、ベンジルアミン、2-(アミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(アミノメチル)フェノール等の誘導体を用いることができる。これら誘導体にはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水素原子、炭素数1~30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を有し、さらに炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。

上述したような本発明(i)に係る第2の硬化触媒は、成分(i-1)と(i-2)に対して0.01~20重量%の割合で配合して樹脂組成物を調製することが好ましい。0.01%未満の場合には、硬化反応を十分に進行させることが困難となり、一方、20重量%を越えると、コスト高や硬化物の機械的強度が低下

する傾向にある。

### 3. 3. 熱活性化触媒のその他の特徴

本発明 (i) に係る第1の硬化触媒は、カチオン重合触媒 (3') および金属化合物 (3'') の少なくとも1種を含有し、エポキシ化合物 (i-1) 及び/又はアクリル樹脂 (i-2) 中において加熱、冷却によって可逆的に溶解、析出を行うことが可能であるという特性を有している。

また第2の硬化触媒は、PおよびN原子からなる群から選択された少なくとも1種の原子を含み、エポキシ化合物 (i-1) 及び/又はアクリル樹脂 (i-2) 中において加熱により均一に溶解し、さらに冷却過程において析出するという特性を有している。

上記の場合の析出とは、硬化触媒がエポキシ化合物 (i-1) 及び/又はアクリル樹脂 (i-2) 中においてコロイドやミセル、結晶等の形態をとることを意味する。例えば、活性部位であるN原子や、P原子部分が上記形態をとることにより、エポキシ基やエステル基、フェノール性水酸基等の反応活性部位から遮蔽されている状態を示す。この状態を作り出すためには、例えば、炭素数の大きい置換または非置換の炭化水素基を有する化合物などが有効である。なお、炭素数の大きい炭化水素基とは、具体的には、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドコシル基等を表わす。

### 4. 他の添加剤

本発明 (i) に係る硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、酸無水物やフェノール樹脂のようなエポキシ樹脂硬化剤、硬化促進剤、密着性向上のための官能性シランカップリング剤、体質顔料、防錆顔料、着色顔料等の顔料類、反応性希釈剤、有機溶媒、沈降防止剤、タレどめ剤、湿潤剤、オキセタン基やヒドロキシル基を有するエポキシ用反応促進剤 (硬化促進剤)、付着性付与剤、脱水剤、消泡剤、レベリング剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、可撓性付与剤などの通常の塗料用添加剤などを適宜含有してもよい。

上記官能性シランカップリング剤としては、ビニル基、(メタ)アクリロイル

基等の二重結合；イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基；水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の官能基を有するシランカップリング剤、具体的にはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -（（メタ）アクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。特にエポキシ基を有するシランカップリング剤が接着性、耐薬品性等に優れているため好ましい。これらの官能性シランカップリング剤は、1種類のみで用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

## 5. 塗装

また、本発明（i）の硬化性樹脂組成物は塗料として使用され、アルミ、鉄、亜鉛処理鋼板などの金属、PET、PBT、ポリカーボネート、ナイロン、塩化ビニルなどの樹脂ライニング金属板などの基板の表面に塗装される。

さらに、産業用又は一般用に使用されているメラミン硬化塗料、ウレタン硬化塗料、アルキッド等酸化重合型の塗料で作られる塗膜の上塗りに用いることができる。

上記、塗料の塗装方法には、ロールコート、グラビアコート、グラビアオフセットコート、スピナーコート法、カーテンフローコート、スロットコート、リバーコート、スクリーン印刷、オフセット印刷、エアレススプレー、エアスプレー、ロールコート法、回転塗布法刷毛塗り、ディップコート法などの従来公知の方法が採用できる。

上記塗料を乾燥膜厚で5～200 $\mu$ mとなるように塗布できる。

## 6. 硬化方法

本発明（i）に係る硬化性樹脂組成物は、光又は熱、又はこれらの併用により硬化させることができる。

たとえば、光硬化させるための光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メ

タルハライド灯、ハロゲン灯、ガリウム灯、キセノン灯、カーボンアーク灯などを使用することができる。また、電子線や $\gamma$ 線等の放射線も使用できる。

熱源としては、赤外線、遠赤外線、熱風、高周波加熱などにより硬化をさせることができる。またこれらの光源と熱源を併用も可能である。

## 7. 用途

本発明(i)に係る硬化性樹脂組成物は、滑性の必要な金属、樹脂などの表面コートに用いることが可能であり、缶の外側のコーティング用には特に好適である。

### [ii]. 発明(ii)に係る実施の形態

本発明(ii)に係る溶剤系塗料組成物は、1分子中に脂環エポキシ基を2個以上有し、数平均分子量が2,000以下のエポキシ化合物(ii-1)、数平均分子量が2,000~50,000、水酸基価が10~250mgKOH/gおよびエポキシ当量が300以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂(ii-2)、並びに、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる。

上記エポキシ基含有アクリル樹脂(ii-2)は、そのエポキシ基が脂環エポキシ基またはグリシジル(メタ)アクリレート由来のエポキシ基である。

硬化触媒(3)は、前記発明(i)に記載した熱活性化イオン重合触媒(3)が、発明(i)と全く同様に使用できる。

#### 1. エポキシ化合物(ii-1)

本発明(ii)において使用するエポキシ化合物(ii-1)は、イオン重合性、粘度等を考慮すると、分子内に脂環エポキシを1個以上、好ましくは2~3個持ち、数平均分子量が2,000以下、好ましくは約100~1,500の化合物であり、エポキシ当量が30~1000、特に80~400のものが好ましい。

上記エポキシ化合物(ii-1)としては、具体的には、前記の発明(i)に挙げたエポキシ化合物(i-1)が同様に使用でき説明は省略する。

#### 2. エポキシ基及び水酸基含有アクリル樹脂(ii-2)



エポキシ基及び水酸基を持つアクリル樹脂 (ii-2) は、数平均分子量が 2,000~50,000、水酸基価が 10~250 mg KOH/g 及びエポキシ当量が 300 以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂のものが好ましい。

アクリル樹脂 (ii-2) は、エポキシ基を有するモノマー、水酸基を有するモノマー、及び／又はエポキシ基と水酸基を有するモノマー、その他これらに共重合できるモノマーを構成成分とする。上記モノマーとしては、前記の発明 (i) に挙げたアクリル樹脂 (i-2) の構成成分であるモノマーが同様に使用でき説明は省略する。

### 3. 熱活性化イオン重合触媒 (3)

本発明 (ii) において使用する熱活性化イオン重合触媒 (3) は、前記発明 (i) に記載した熱活性化イオン重合触媒 (3) と、全く同様に使用でき、熱活性化イオン重合触媒 (3) の説明は省略する。

### 4. 他の添加剤

本発明 (ii) の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、発明 (i) に挙げた他の添加剤を発明 (i) と同様に適宜含有してもよい。

### 5. 溶剤系塗料組成物の調製

本発明 (ii) で使用するクリヤ塗料は、エポキシ化合物 (ii-1)、アクリル樹脂 (ii-2)、及び熱活性化触媒 (3) からなり、熱活性化触媒 (3) はエポキシ化合物 (ii-1) 及び／又はアクリル樹脂 (ii-2) に、必要であれば有機溶剤を使用して、溶解または分散することにより調製することができる。

例えば、エポキシ化合物 (ii-1) とアクリル樹脂 (ii-2) を混合して、これに熱活性化触媒 (3) を加熱溶解させ、冷却して触媒を析出分散させ溶剤系塗料組成物を調製することができる。

また、エポキシ化合物 (ii-1) とアクリル樹脂 (ii-2) を混合して樹脂組成物を得た後、これを 2 分割して、一方に熱活性化触媒 (3) の一種を加熱溶解させ、冷却して触媒を析出分散させ、残りに他の種類の熱活性化触媒 (3) を溶解させ、冷却して触媒を析出分散させた後、両液を混合して溶剤系塗料組成物を調

製することができる。

あるいはまた、エポキシ化合物（ii-1）に熱活性化触媒（3）の一種を加熱溶解させ、冷却して触媒を析出分散させ、一方アクリル樹脂（ii-2）に他の種類の熱活性化触媒（3）を溶解させ、冷却して触媒を析出分散させた後、両液を混合して溶剤系塗料組成物を調製することができる。

上記有機溶剤としては、例えば、前記アクリル系樹脂（ii-2）を重合するときの溶剤も含めて、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、メトキシプロピレングリコールアセテート、酢酸カルピノール、酢酸メトキシブチル、セロソルブ、酢酸セロソルブ、ブタノール等が挙げられるが、これらのみに制限されるものではない。

## 6. 塗装

本発明（ii）に係る溶剤系塗料組成物は、発明（i）に記載した塗装の方法で同様に塗装することができる。

車輛等の塗装を行う方法として、不透明着色塗料、透明着色塗料及びクリヤ塗料を用いて複層上塗塗膜を形成する方法は、これらの3種類の塗料をすべて塗装してから1回の加熱で3層塗膜を同時に硬化する3コート1ベイク方式（3C1B）や、2つの加熱工程を採用する3コート2ベイク方式（3C2B）や、それぞれの塗膜を加熱する3コート3ベイク方式（3C3B）のいずれの方式によって行なわれてもよい。

## 7. 硬化方法

本発明（ii）に係る硬化性樹脂組成物は、発明（i）に記載した硬化方法で同様に硬化することができる。

## 8. 用途

本発明（ii）に係る溶剤系塗料樹脂組成物は、自動車、二輪車、電車等の車輛用の塗料、家電製品用の塗料、建材用等の塗料、好ましくは上塗塗料として使用される。特に自動車の上塗塗料として、不透明着色塗料、透明着色塗料の上に塗

装されるクリヤ塗料として有効であり、耐熱性、耐汚染性、耐擦傷性等に優れている。

また、本発明（ii）に係る溶剤系塗料樹脂組成物は、他の滑性の必要な金属、樹脂などの表面コート類に用いることが可能であり、例えば缶の外側のコーティング用にも使用できる。

本発明（ii）は、特に自動車、オートバイ等の道路上を走行する車両の車体表面に、不透明着色塗料、透明着色塗料、及びクリヤ塗料を塗装して複層塗膜を形成する塗装方法をも開示するものである。

ここで、不透明着色塗料は、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料、光干渉縞塗料などであり、組成としては樹脂成分、着色顔料、溶剤等からなる熱硬化性塗料であり、はじめに車体上に塗装される。

透明着色塗料は、樹脂成分、着色顔料及び溶剤からなり、上記不透明着色塗料の硬化又は未硬化塗面に塗装され、塗膜を介して透視できる程度に着色した着色透明塗膜を形成する。

クリヤ塗料は、透明着色塗料の硬化又は未硬化塗面に塗装され、通常は透明塗膜形成用塗料であり、本発明（ii）の溶剤系塗料樹脂組成物が好適に使用される。

[iii]. 発明（iii）に係る実施の形態

本発明（iii）に係る多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物は、少なくとも１個以上のイオン重合性を有する官能基を有するモノマー（iii-1）、少なくとも１個以上のイオン重合性を有する官能基を有する高分子化合物（iii-2）、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒（3）からなる。

以後、多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を硬化性樹脂組成物ともいう。

また、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒（3）を、硬化触媒（3）とも称する。

硬化触媒（3）は、前記発明（i）に記載した熱活性化イオン重合触媒（3）が、発明（i）と全く同様に使用できる。

## 1. モノマー (iii-1)

本発明 (iii) において使用するモノマー (iii-1) は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000 cP以下のエポキシ化合物であるので、エポキシ化合物 (iii-1) ともいう。

エポキシ化合物 (iii-1) としては、前記の発明 (i) に挙げたエポキシ化合物 (i-1) が同様に使用でき説明は省略する。

ビニルエーテルや、オキセタンを配合する場合は、前記発明 (i) と同様に、上記エポキシ化合物 (iii-1) とアクリル樹脂 (iii-2) とビニルエーテルやオキセタンとの合計100重量%に対して30重量%以下にすることが望ましい。

エポキシ化合物 (iii-1) とアクリル樹脂 (iii-2) からなる樹脂組成物中のこれらエポキシ基を持つ化合物の比率は、前記発明 (i) と同様に、20～90重量%、好ましくは、40～80重量%である。

## 2. 高分子化合物 (iii-2)

本発明 (iii) において使用する高分子化合物 (iii-2) は、例えば、イオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂であり、イオン種と反応する官能基とはエポキシ基及び水酸基のことである。したがって、高分子化合物 (iii-2) をアクリル樹脂 (iii-2) と言う場合もある。

アクリル樹脂 (iii-2) の構成成分であるモノマーとしては、エポキシ基として、グリシジルエーテル基もしくは類似の末端エポキシ基を持つ(メタ)アクリル酸エステル、及び脂環エポキシ基などを有する(メタ)アクリル酸エステル等を使用することが出来る。

上記モノマーとしてはたとえば、前記の発明 (i) に挙げたアクリル樹脂 (i-2) の構成成分であるモノマーが同様に使用でき説明は省略する。

エポキシ化合物 (iii-1) 及びアクリル樹脂 (iii-2) からなる樹脂組成物のオキシラン酸素濃度としては、前記の発明 (i) と同じく、エポキシ化合物 (iii-1) 及びアクリル樹脂 (iii-2) からなる樹脂組成物中に、5～11重量%、好ましくは、7～10重量%である。

アクリル樹脂中のエポキシ基含有（メタ）アクリレートの含量としては、例えばグリシジルメタクリレートとして、前記の発明（i）と同じく、1～80重量％、好ましくは、15～60重量％である。

エポキシ化合物（iii-1）及びアクリル樹脂（iii-2）からなる成分の水酸基の量としては、前記の発明（i）と同じく、水酸基価として1～300mg KOH/g、好ましくは、1.5～250mg KOH/gである。

アクリル樹脂（iii-2）の構成成分としては、その他、これに共重合させる成分として、前記の発明（i）と同じく、通常のアルキルアクリレート単量体等が使用できる。

アルキルアクリレート単量体としては、例えば、前記の発明（i）と同じく、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸n-ブチルなど、アルキル部位の炭素原子数が2～10個、好ましくは、1～5個アルキルアクリレート単量体が挙げられる。

アクリル樹脂（iii-2）の構成成分としては、その他、これに共重合させる成分として、前記の発明（i）と同じく、さらにスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなども併用することができる。

上記アクリル樹脂（iii-2）の構成成分を重合させる場合、前記の発明（i）と同じく、開始剤を用いることができる。開始剤としては、前記の発明（i）に挙げた開始剤が同様に使用できる。

開始剤の使用量は、前記の発明（i）と同じく、アクリル樹脂（iii-2）の構成成分の合計100重量部に対して、1～10重量部、好ましくは、3～6重量部である。

開始剤は、前記の発明（i）と同じく、一部あらかじめ仕込んでおいてもよいし、単量体に配合して、又は配合せず別々に滴下してもよい。また、単量体を仕込んだ後に開始剤の追加仕込みを行ってもよい。

アクリル樹脂（iii-2）を合成する重合温度は、前記の発明（i）と同じく、50～150℃、好ましくは90～130℃、更に好ましくは、100～120℃

である。重合温度が上記範囲より高いと、重合が不安定になり高分子量の化合物が多く生成し、上記範囲未満では、反応時間がかかりすぎ好ましくない。

アクリル樹脂 (iii-2) を重合する時に使用する溶媒は、前記の発明 (i) と同じく、エポキシ化合物 (iii-1) を使用する。

また、前記の発明 (i) と同じく、通常のイオン重合性を持たない溶剤を使用してアクリル樹脂を合成した後、脱溶剤を行ってからエポキシ化合物 (iii-1) で希釈して樹脂組成物とすることができる。上記イオン重合性を持たない溶剤としては、前記の発明 (i) に挙げた溶剤が同じく使用できる。

### 3. 熱活性化イオン重合触媒 (3)

本発明 (iii) において使用する熱活性化イオン重合触媒 (3) は、前記発明 (i) に記載した熱活性化イオン重合触媒 (3) と、全く同様に使用でき、熱活性化イオン重合触媒 (3) の説明は省略する。

### 4. 他の添加剤

本発明 (iii) に係る硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、発明 (i) に挙げた他の添加剤を発明 (i) と同様に適宜含有してもよい。

### 5. 多層プリント配線板の製造方法

次に、本発明 (iii) に係わる多層プリント配線板の製造方法について説明する。

まず、導体回路を形成した基板上に、上記硬化性樹脂組成物を使用して、絶縁層を形成する。硬化性樹脂組成物を塗布する基板としては、例えばプラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板等が使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ビスマレイミドートリアジン化合物基板、ポリイミド基板、アルミニウム基板、鉄基板等を使用することができる。

導体回路を形成した上記基板上に前記樹脂絶縁層を形成する法方としては、上記絶縁性樹脂組成物の溶液を、例えば、前記発明 (i) に挙げた塗布する方法、あるいは上記絶縁性樹脂組成物をフィルム状に加工した、樹脂フィルムを貼付する方法を適用することもできる。

また、前記樹脂絶縁層の好適な厚さは、通常 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度であるが、

特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚くすることもできる。

## 6. 硬化方法及び加工

本発明 (iii) に係る絶縁性樹脂組成物は、光又は熱、又はこれらの併用により、前記発明 (i) と同じ方法により硬化させることができる。

多層プリント配線板を製造するには、例えば、上記塗布された樹脂絶縁層を 100℃で熱硬化させ、炭酸ガスレーザーを用いて微細バイアホールを作成した後、樹脂絶縁層の表面を酸あるいは酸化剤を用いて粗面化処理する。

その後、無電解めっき及び電解めっきを施した後、150℃で熱硬化させてからエッチングにより回路を形成する方法や、無電解めっきを施す際に直接回路を形成する方法などを適用することができる。

以上に述べた本発明 (iii) の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を使用することによって、従来に比べて貯蔵安定性が良く、絶縁特性の優れる高信頼性多層プリント配線板を得ることが可能となる。

### [iv]. 発明 (iv) に係る実施の形態

本発明 (iv) の硬化性樹脂組成物は、イオン重合性を有し、エポキシ樹脂 (iv-1) 及び加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒 (3) からなる。

硬化触媒 (3) は、前記発明 (i) に記載した熱活性化イオン重合触媒 (3) が、発明 (i) と全く同様に使用できる。

#### 1. エポキシ樹脂 (iv-1)

本発明 (iv) において使用するエポキシ樹脂 (iv-1) は、イオン重合性を有するものであれば特に制限されるものではないが、エポキシ基を有するものでありさらに水酸基を有していてもよい。

エポキシ基の種類は、グリシジルエーテル、グリシジルエステルなどの末端エポキシを持つ化合物、内部エポキシを持つ化合物、脂環エポキシ基等が挙げられる。

エポキシ樹脂 (iv-1) は、下記に具体的に例示するが、これらは耐熱性、接着

性、表面硬度の点から、混合して使用することができる。

エポキシ樹脂 (iv-1) としては、発明 (i) に挙げた同じビスフェノール型、ノボラック型、臭素化物型等が同様に使用できる。

また、エポキシ樹脂 (iv-1) としては、発明 (i) のエポキシ基を持つアクリル樹脂 (i-2) の構成モノマーの具体例として挙げた、脂環式型、その他として、エポキシ基を持つ (メタ) アクリレート等を単独で、又は、他の共重合可能な重合性単量体と共重合して用いることができる。

共重合に用いられる重合性単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、水酸基含有 (メタ) アクリル酸アルキルエステル、脂環式 (メタ) アクリル酸エステル、アクリル酸芳香族エステル、環内に 3 級炭素を含み炭素数が 7 ~ 20 である脂環式メタクリル酸エステル等の不飽和脂肪酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；N-アルキル基置換マレイミド、N-シクロアルキル置換マレイミド、N-フェニルマレイミド等のN-置換マレイミド等がある。

エポキシ基を持つ (メタ) アクリレート等を単独で又は他の共重合可能な重合性単量体と重合させる場合、開始剤を用いることができる。開始剤としては、前記の発明 (i) に挙げた同じ開始剤が同様に使用できる。

上記重合温度は、前記発明 (i) と同じく、50 ~ 150℃、好ましくは 90 ~ 130℃、さらに好ましくは、100 ~ 120℃である。重合温度が上記範囲より高いと、重合が不安定になり高分子量の化合物が多く生成し、上記範囲未満では、反応時間がかかりすぎ好ましくない。

上記重合時に使用する溶媒は、他のエポキシ樹脂 (iv-1) を使用することもできる。また、通常のイオン重合性を持たない溶剤を使用して重合体を合成した後、脱溶剤を行ってからエポキシ樹脂 (iv-1) で希釈して樹脂組成物とすることができる。上記イオン重合性を持たない溶剤としては、前記の発明 (i) に挙げた溶



媒が同様に使用できる。

上記エポキシ樹脂には、例えば、前記発明(i)のエポキシ化合物(i-1)の具体的例として挙げた、CEL-2021P、CEL-2021A、CEL-2000、CEL-3000や、デナコールEX-421、201、211、911、701等を添加することができる。

さらに、エポキシ樹脂(iv-1)には、前記発明(i)と同じく、イオン重合性を持つ化合物であるビニルエーテルや、オキセタンなどを併用することができる。これらビニルエーテルや、オキセタンを配合する場合は、前記発明(i)と同じく、上記エポキシ樹脂(iv-1)とビニルエーテルやオキセタンとの合計100重量%に対して30重量%以下にすることが望ましい。

エポキシ樹脂(iv-1)からなる樹脂組成物中のこれらエポキシ基を持つ化合物の比率は、前記発明(i)と同じく、20～90重量%、好ましくは、40～80重量%である。

### 3. 熱活性化イオン重合触媒(3)

本発明(iv)において使用する熱活性化イオン重合触媒(3)は、前記発明(i)に記載した熱活性化イオン重合触媒(3)と、全く同様に使用でき、熱活性化イオン重合触媒(3)の説明は省略する。

### 4. 他の添加剤

本発明(iv)の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、発明(i)に挙げた他の添加剤を発明(i)と同様に適宜含有してもよい。

### 5. 塗膜の形成、加工、およびカラーフィルタ保護膜

上記硬化性樹脂組成物は、通常、溶媒に溶解し硬化性樹脂組成物溶液にして、基材に塗布し、加熱硬化させることによって保護膜を形成させることができる。

用いられる溶媒としては、本発明(iv)の硬化性樹脂組成物を溶解し、かつこれらの成分と反応しないものであれば、特に制限はない。具体的には、本発明(iv)に係るエポキシ樹脂(iv-1)の中で、前記の二重結合を有するエポキシ化合物を重合させる際の溶媒として例示した溶媒が使用できる。これらの溶媒のう

ちエステル系溶媒およびケトン系溶媒が好ましく、単独でまたは２種類以上を混合して使用することができる。

上記硬化性樹脂組成物溶液を調製する方法としては、特に制限はなく、各成分を同時に溶媒に溶解して硬化性樹脂組成物溶液を調製してもよく、各成分のいくつかを混合して、使用時にこれらの溶液を混合してもよい。

溶媒の使用量は、最終的な硬化性樹脂組成物溶液の中の４０～９０重量％とする。上記範囲内であると、塗膜の平坦（レベリングともいう。）性、透明性、耐薬品性が良好である。

硬化性樹脂組成物又はその溶液を塗布する方法としては特に制限はなく、例えば、前記発明（ｉ）に挙げた塗布する方法により基材に塗布することができる。

本発明（iv）の硬化性樹脂組成物の加熱硬化条件は各成分の具体的種類、配合割合等によって適宜選択されるが、通常、５０～２５０℃で１分～１０時間、好ましくは１５０～２００℃で１～５時間程度であるが、基板にプラスチック等の耐熱性に制限のあるものを用いる場合には、１８０℃以下の温度で十分硬化が可能である。

本発明（iv）の硬化性樹脂組成物は、発明（ｉ）に記載した光又は熱、又はこれらの併用により同様に硬化させることができる。

一般に、上記により形成されるカラーフィルタ保護膜は、一般に塗膜として、ガラス、金属、プラスチック等の種々の材料に対して優れた密着性を示し、平滑、強靱で耐光性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、透明性、耐傷性に優れているため、各種物品の塗膜としても有用である。

## ６．保護膜の形成されたカラーフィルタ

種々のカラーフィルタ（ゼラチン、グルー、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂等の種々のバインダー樹脂を染料による染色や、顔料分散によって着色して得られる。）の表面に、スピンコート法、印刷法等により前記硬化性樹脂組成物又はその溶液を塗布し、加熱等により硬化させて、保護膜の形成されたカラーフィルタが得られる。

保護膜は、画素やブラックマトリックスの保護膜として、液晶表示装置の製造工程で発生する傷つき防止や、防染保護層等として機能する。硬化後の保護膜の膜厚は好ましくは0.005～30 $\mu$ m、さらに好ましくは0.1～10 $\mu$ m程度である。

## 7. 液晶表示装置

上記保護膜付きカラーフィルタは液晶表示装置として利用され、コンピュータ表示装置、電話やGPS等の情報機器、家電製品等に広く使用されている。

カラー液晶表示装置は、上記カラーフィルタの設けられた基板と透明基板上に導電膜を形成した対向基板からなる。カラーフィルタは、透明基板上にブラックマトリックス、次いで赤、緑、青の3原色の画素を形成させ、この上に上記保護塗膜を設け、加熱硬化してカラーフィルタ保護膜を形成させる。カラーフィルタ保護膜形成後、液晶を電界で駆動させるために必要な導電膜が形成される。

この場合、カラーフィルタ保護膜は、上記表面保護、防染保護としての他に、画素の段差の平坦化、表面平滑化に機能し、液晶分子の配向の乱れを抑制し、表示時のコントラスト比の向上をもたらし、セルへの液晶注入後の画素から液晶への不純物拡散防止に有効である。特に、低消費電力や高速応答性に伴うセルギャップの短間隔化が要求される液晶表示装置や、高精度のセルギャップ制御が要求される液晶表示装置では、液晶表示装置が基板に平行な向きの電界で駆動されるので、保護膜の平坦化が必要であり、本発明(iv)の上記保護膜付きカラーフィルタが好適に使用できる。

### [v]. 発明(v)に係る実施の形態

本発明(v)に係るの硬化性樹脂組成物は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物(v-1)、1～6個のオキセタン環を有する化合物(v-4)、及び加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる。

また、本発明(v)の硬化性樹脂組成物は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物(v-1)、及びイオン重合性の

官能基を有するアクリル樹脂（v-2）、1～6個のオキセタン環を有する化合物（v-4）、並びに、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒（3）からなる。

上記イオン重合性の官能基を有するアクリル樹脂（v-2）は、水酸基、並びに、グリシジル基及び／又は脂環エポキシ基を有する。

硬化触媒（3）は、前記発明（i）に記載した熱活性化イオン重合触媒（3）が、発明（i）と全く同様に使用できる。

#### 1. エポキシ化合物（v-1）

本発明（v）において使用するエポキシ化合物（v-1）は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物である。

エポキシ化合物（v-1）としては、グリシジルエーテル、グリシジルエステルなどの末端エポキシを持つ化合物、内部エポキシを持つ化合物、脂環エポキシ基を持つ化合物が挙げられる。

これらのうちでイオン重合性、粘度等を比較すると、分子内に1～4個の脂環エポキシを持つ化合物が望ましい。例えば、前記発明（i）に挙げたCEL-2021P、CEL-2021A、CEL-2000、CEL-3000等が挙げられる。

また、脂環エポキシ以外にも次のような脂肪族エポキシ化合物を併用することができる。例えば、前記発明（i）に挙げたデナコールEX-421、201、211、911、701等が挙げられる。

また更に、エポキシ化合物（v-1）には、ビスフェノール型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、それらの臭素化物型エポキシ化合物等が添加可能であり、具体的には、前記発明（i）に挙げたエポキシ化合物（i-1）等を目的に応じて使用できる。

これらのエポキシ樹脂は、前記発明（i）と同様に、エポキシ化合物（v-1）の100重量%中に0～70重量%の範囲で添加することができる。

さらに、エポキシ化合物（v-1）には、イオン重合性を持つ化合物であるビ

ニルエーテルなどを併用することができる。これらビニルエーテルなどを配合する場合は、上記エポキシ化合物（v-1）と、オキセタン化合物（v-4）と、あるいは更に加えられるアクリル樹脂（v-2）と、必要に応じて加えられるビニルエーテルとの合計100重量%に対して30重量%以下にすることが望ましい。

エポキシ化合物（v-1）と、オキセタン化合物（v-4）と、あるいは更に加えられるアクリル樹脂（v-2）と、必要に応じて加えられるビニルエーテルとからなる樹脂組成物中のこれらエポキシ基を持つ化合物の比率は、20～90重量%、好ましくは、40～80重量%である。

## 2. オキセタン化合物（v-4）

1分子中に1～6個のオキセタン環を有するオキセタン化合物（v-4）としては、明細書末尾に化学式を記載した、式[1]～式[24]、並びに、実施例で 사용되는具体的化合物OXE-1、OXE-2およびOXE-3等が挙げられる。

これらのオキセタン化合物（v-4）は、エポキシ化合物（v-1）と、熱活性化イオン重合触媒（3）の存在下に共重合することにより、硬化性樹脂の反応性が改善される。

オキセタン化合物（v-4）のエポキシ化合物（v-1）100重量部に対する比率は1～50重量部、好ましくは5～40重量部である。

## 2. アクリル樹脂（v-2）

本発明（v）において使用するアクリル樹脂（v-2）は、イオン重合性の官能基を有するアクリル樹脂であり、イオン重合性の官能基とはエポキシ基及び水酸基のことであり、特に、エポキシ基及び水酸基を持つアクリル樹脂が好ましい。

アクリル樹脂（v-2）の構成成分であるエポキシ基を有するモノマーとしては、前記発明（i）に挙げた、グリシジルエーテル基もしくは類似の末端エポキシ基を持つ（メタ）アクリル酸エステル、及び脂環エポキシ基などを有する（メタ）アクリル酸エステル等を使用することが出来る。

エポキシ化合物（v-1）と、オキセタン化合物（v-4）と、あるいは更に加えられるアクリル樹脂（v-2）からなる樹脂組成物中のエポキシ基に由来するオ

キシラン酸素濃度としては、前記発明(i)と同様に、該樹脂組成物中に、5～11重量%、好ましくは、7～10重量%である。

アクリル樹脂中のエポキシ基含有(メタ)アクリレートの含量としては、前記発明(i)と同様に、例えばグリシジルメタクリレートとして1～80重量%、好ましくは、15～60重量%である。

アクリル樹脂(v-2)の構成成分である水酸基を有する共重合モノマーとしては、前記発明(i)に挙げた水酸基を有する共重合モノマーが使用できる。

エポキシ化合物(v-1)と、オキセタン化合物(v-4)と、あるいは更に加えられるアクリル樹脂(v-2)からなる樹脂組成物中の水酸基の量としては、水酸基価として1～200mg KOH/g、好ましくは、1.5～180mg KOH/gである。

アクリル樹脂(v-2)中の水酸基を有する共重合モノマーの配合量としては、0.1～40重量部、好ましくは、1～35重量部である。

アクリル樹脂(v-2)の構成成分としては、その他、これに共重合させる成分として、通常のアルキルアクリレート単量体等が使用できる。

アルキルアクリレート単量体としては、前記発明(i)に挙げたアルキルアクリレート単量体等が同様に使用できる。

例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸n-ブチルなど、アルキル部位の炭素原子数が2～10個、好ましくは、1～5個アルキルアクリレート単量体が挙げられる。

アクリル樹脂(v-2)の構成成分としては、その他、これに共重合させる成分として、さらにスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなども併用することができる。

上記アクリル樹脂(v-2)の構成成分を重合させる場合、前記発明(i)に挙げた開始剤を同様に用いることができる。

開始剤の使用量は、前記発明(i)と同様、アクリル樹脂(v-2)の構成成分の合計100重量部に対して、1～10重量部、好ましくは、3～6重量部であ

る。

アクリル樹脂（v-2）を合成する重合温度は、前記発明（i）と同様、90～130℃、好ましくは、100～120℃である。重合温度が130℃より高いと、重合が不安定になり高分子量の化合物が多く生成し、90℃未満では、反応時間がかかりすぎ好ましくない。

アクリル樹脂（v-2）を重合する時に使用する溶媒は、エポキシ化合物（v-1）及び／又はオキセタン化合物（v-4）を使用する。

また、通常のイオン重合性を持たない溶剤を使用してアクリル樹脂を合成した後、脱溶剤を行ってからエポキシ化合物（v-1）及び／又はオキセタン化合物（v-4）で希釈して樹脂組成物とすることができる。上記イオン重合性を持たない溶剤としては、前記発明1に挙げたイオン重合性を持たない溶剤が同様に用いられる。

### 3. 熱活性化イオン重合触媒（3）

本発明（v）において使用する熱活性化イオン重合触媒（3）は、前記発明（i）に記載した熱活性化イオン重合触媒（3）と、全く同様に使用でき、熱活性化イオン重合触媒（3）の説明は省略する。

### 4. 他の添加剤

本発明（v）に係る硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、発明（i）に挙げた他の添加剤を発明（i）と同様に適宜含有してもよい。

### 5. 硬化性樹脂組成物の調製

本発明（v）に係る硬化性樹脂組成物は、エポキシ化合物（v-1）、オキセタン化合物（v-4）及び熱活性化触媒（3）からなるか、又はさらにアクリル樹脂（v-2）からなり、熱活性化触媒（3）はエポキシ化合物（v-1）、オキセタン化合物（v-4）、及び／又はアクリル樹脂（v-2）に、必要であれば有機溶剤を使用して、溶解または分散することにより調製することができる。

例えば、前記発明（ii）の溶剤系塗料組成物の調製と同じ方法で、溶剤系塗料組成物を調製することができる。

上記有機溶剤としては、例えば、アクリル系樹脂（v-2）を重合するときの溶剤も含めて、前記発明（ii）の溶剤系塗料組成物の調製に挙げた有機溶剤等が用いられるが、これらのみに制限されるものではない。

## 6. 塗装

本発明（v）に係る溶剤系塗料組成物は、発明（i）に記載した塗装の方法で同様に塗装することができる。

## 7. 硬化方法

本発明（v）に係る硬化性樹脂組成物は、発明（i）に記載した硬化方法で同様に硬化することができる。

## 8. 用途

本発明（v）の硬化性樹脂組成物は、滑性の必要な金属、樹脂などの表面コートに用いることが可能であり、缶の外側のコーティング用には特に好適である。

## 実施例

以下、実施例により本発明（i）～（v）を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、部及び％は、それぞれ重量部及び重量％を示す。

### [i]. 発明（i）に係る実施例

#### [合成例 i-1]

攪拌器、還流冷却管、滴下ろうと、温度計を備えたフラスコにCEL-2021を所定量仕込み、エアを吹き込みながら105～110℃に加熱昇温を行い、表i-1に示す所定のモノマーと開始剤を3時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間反応を継続させて反応を終了として、樹脂組成物を合成した。

#### [合成例 i-5]

攪拌器、還流冷却管、滴下ろうと、温度計を備えたフラスコにトルエン400重量部を所定量仕込み、エアを吹き込みながら105～110℃に加熱昇温を行い、表i-1に示す所定のモノマーと開始剤を3時間かけて滴下した。滴下終了後、



1時間反応を継続させて反応を終了した。反応終了後、80℃/20 torrで脱トルエンを行った後、表 i-1 に示す所定量の CEL-2021 で希釈した。

[合成例 i-2 ~ i-4 および i-6]

表 i-1 に示すモノマー組成にして、合成例 i-1 と同様にして樹脂組成物を合成した。なお、合成例 i-6 は、アクリル樹脂中にカチオン種と反応する官能基（エポキシ基）が含まれていない例である。

表 i-1

	合成例 i-1	合成例 i-2	合成例 i-3	合成例 i-4	合成例 i-5	合成例 i-6
CEL-2021	233	233	233	180	100	300
MMA	55	65	67	45	45	70
n-BMA	15	10	2		20	10
BA				10		
HEMA	20	15	1			
HEA					10	
PCL-FM1						20
PCL-FM3				5		
CYMM-100	10			30		
GMA		10	30		25	
M-GMA					10	
AIBN	3	3	4	3	2	3.5
MEHQ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.4
水酸基価	23.6	18.3	1.7	2.2	11.7	21.6
オキシラン酸素濃度	8.0	8.5	9.1	9.6	9.0	7.1

表 i-1 ~ 表 v-5 では、原料組成の単位は重量部であり、他の単位、略号等はつぎのとおりである。

n-BMA : n-ブチルメタクリレート

BA : n-ブチルアクリレート

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

PCL-FM1 : ε-カプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル (分子量 214)

PCL-FM3 : ε-カプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル (分子量 472)

PCL-FM5 :  $\epsilon$ -カプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル (数平均分子量 700)

CYM M-100 : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート

GMA : グリシジルメタクリレート

M-GMA : 2-メチルグリシジルメタクリレート

AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

MEHQ : パラメトキシフェノール

CD-1012 : ヨードニウム塩系のカチオン触媒 (サートマー社製)

UVI-6974 : スルホニウム塩系のカチオン触媒 (UCC社製)

SI-100L : スルホニウム塩系のカチオン触媒 (三新化学社製)

水酸基価 : KOHmg/g

オキシラン酸素濃度 : 重量%

#### [実施例 i-1 ~ i-9]

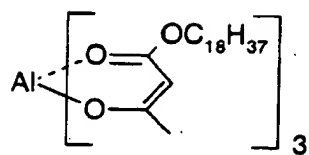
合成例 i-1 ~ i-6 で得られた樹脂組成物を重量比で 2 分割し、その一方に硬化触媒 A-1 ~ A-3 を、他方に硬化触媒 B-1 ~ B-4 を表 i-2 に示す重量比率で配合し、それぞれ別々に 80℃ で溶解させる。それぞれの溶液を室温に冷却しながら攪拌して硬化触媒を析出、分散させた後、2 液を混合して十分に攪拌し硬化性樹脂組成物とした。

#### [比較例 i-1 ~ i-2]

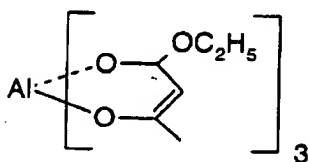
合成例 i-5 で得られた樹脂組成物に、従来のオニウム塩系硬化触媒を実施例 i-1 と同様な方法で、表 i-2 に示す重量比率で加えて硬化性樹脂組成物を得た。

#### [比較例 i-3 ~ i-4]

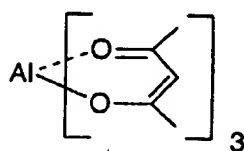
合成例 i-6 で得られた樹脂組成物に、固有な硬化触媒 A-1 ~ A-3 及び/又は硬化触媒 B-1 ~ B-4 を実施例 i-1 と同様な方法で、表 i-2 に示す重量比率で加えて硬化性樹脂組成物を得た。



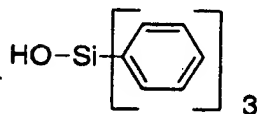
硬化触媒 A-1



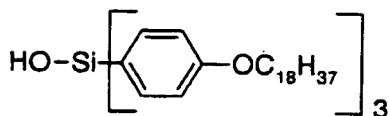
硬化触媒 A-2



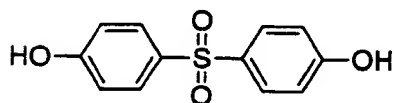
硬化触媒 A-3



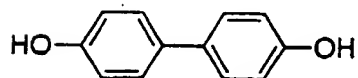
硬化触媒 B-1



硬化触媒 B-2



硬化触媒 B-3



硬化触媒 B-4

表 i-2

	実施例 i-1	実施例 i-2	実施例 i-3	実施例 i-4	実施例 i-5	実施例 i-6
合成例i-1	100					
合成例i-2		100	100			
合成例i-3				100		
合成例i-4					100	100
硬化触媒A-1	1	0.5	0.5	0.5	2	1
硬化触媒B-1			3			
硬化触媒B-2	2					5
硬化触媒B-3		4		3		
硬化触媒B-4					5	
CD-1012		1				

(表 i-2のつづき)

	実施例 i-7	実施例 i-8	実施例 i-9	比較例 i-1	比較例 i-2	比較例 i-3	比較例 i-4
合成例i-5	100	100	100	100	100		
合成例i-6						100	100
硬化触媒A-1	1	2	3			2	1
硬化触媒A-2							
硬化触媒A-3							
硬化触媒B-3		5	7			3	4
硬化触媒B-4	4						
UVI-6974				5			
SI-100L					3		

CD-1012 : ヨードニウム塩系のカチオン触媒 (サートマー社製)

UVI-6974 : スルホニウム塩系のカチオン触媒 (UCC社製)

SI-100L : スルホニウム塩系のカチオン触媒 (三新化学社製)

得られた硬化性樹脂組成物を、PETフィルム (実施例 i-1 ~ i-5、比較例 i-1 ~ i-4) 又はアルミ板 (実施例 i-6 ~ i-9) にパーコーター # 8 で、厚さ約 20  $\mu$ m に塗布し、下記の条件で硬化させた。評価結果を表 i-3 に示す。

#### 硬化条件

実施例 i-1 ~ i-5、比較例 i-1 ~ i-4 : 120℃ / 10 分で硬化させた。

実施例 i-6 ~ i-9 は、200℃ / 1 分で硬化させた。

表 i-3

	実施例 i-1	実施例 i-2	実施例 i-3	実施例 i-4	実施例 i-5	実施例 i-6
組成物の 保存安定性	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	H	2H	H	H	2H	H
耐溶剤性	○	△	△	△	○	○
密着性	100	100	100	100	100	100

(表 i-3のつづき)

	実施例 i-7	実施例 i-8	実施例 i-9	比較例 i-1	比較例 i-2	比較例 i-3	比較例 i-4
組成物の 保存安定性	○	○	○	×	×	×	×
鉛筆硬度	2H	H	2H	H	H	F	F
耐溶剤性	○	△	○	△	○	△	○
密着性	80	100	100	100	100	100	100

## 評価方法

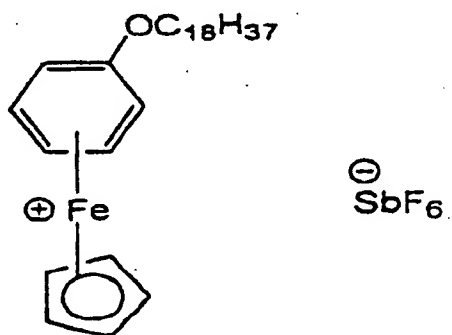
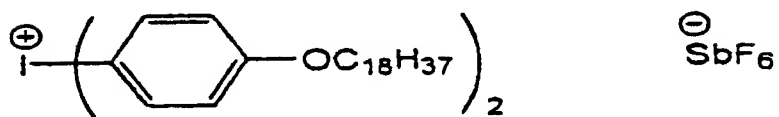
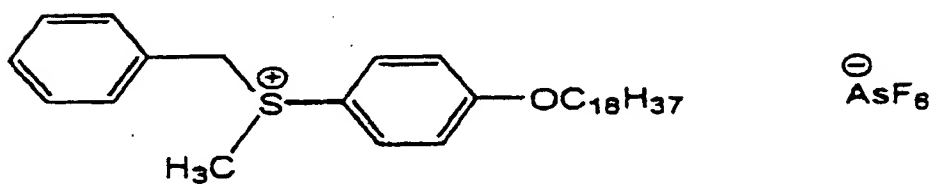
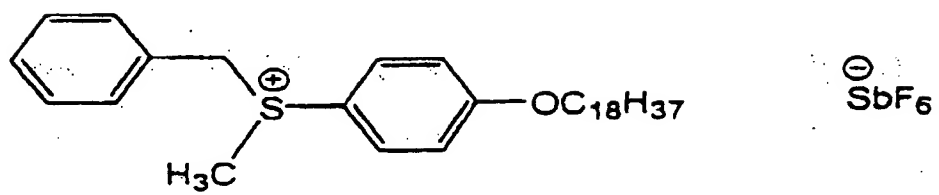
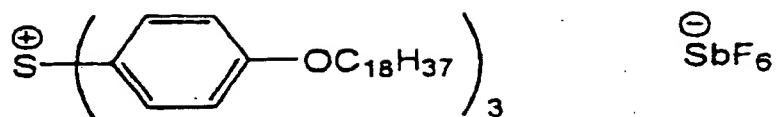
保存安定性：組成物を40℃で14日間保存し、初期粘度の2倍以下なら○、2倍以上なら△、ゲル化していると×とした。

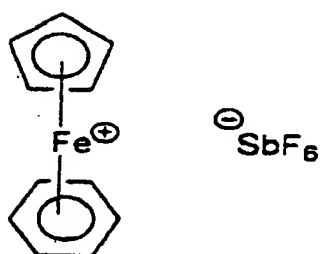
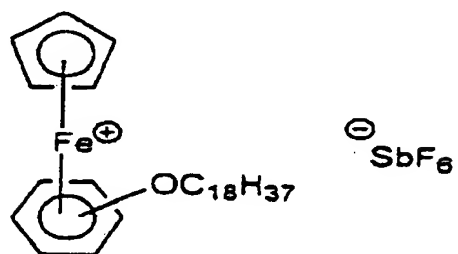
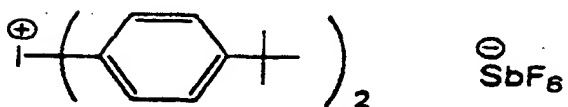
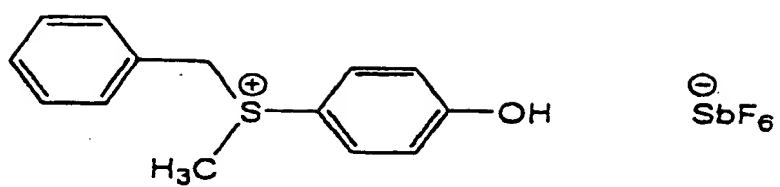
鉛筆硬度：J I S K 5 4 0 0に基づき鉛筆硬度を測定した。

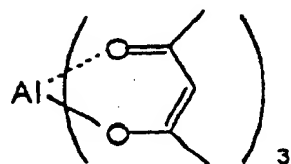
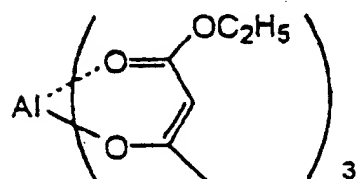
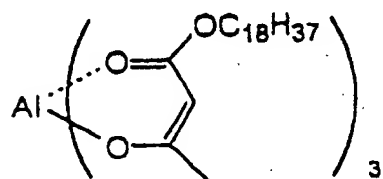
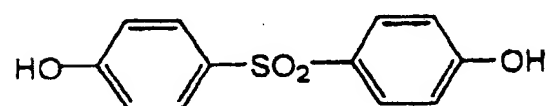
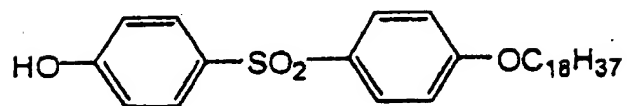
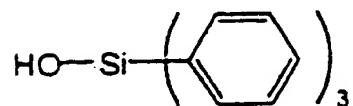
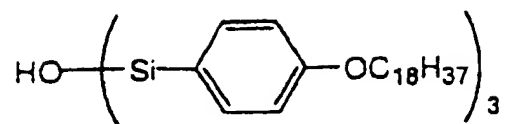
密着性：J I S K 5 4 0 0に基づき基盤目テープ剥離試験を行った。

耐溶剤性：塗膜をメチルエチルケトンでラビングテストを10回行い、塗膜にキズの無いものを○、表面にキズのあるものを△、表面の無くなったものを×とした。

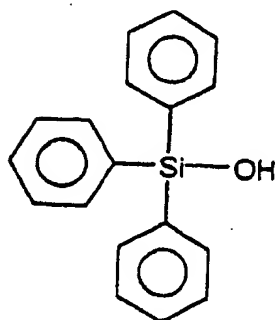
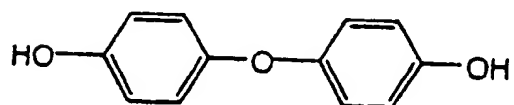
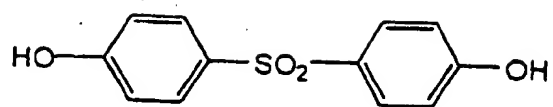
なお、発明（i）の詳細な説明における熱活性化触媒の補足として、具体例を下記に示す。

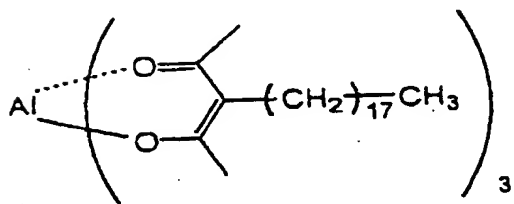
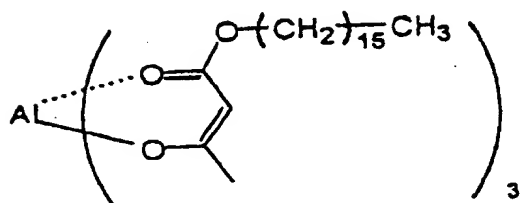
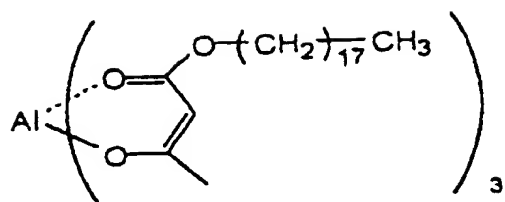


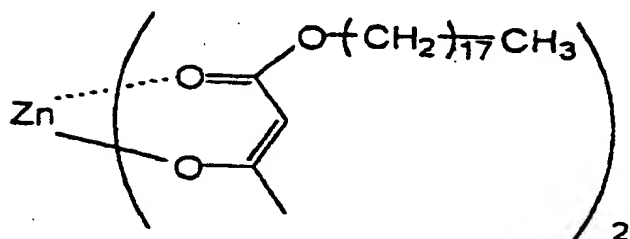
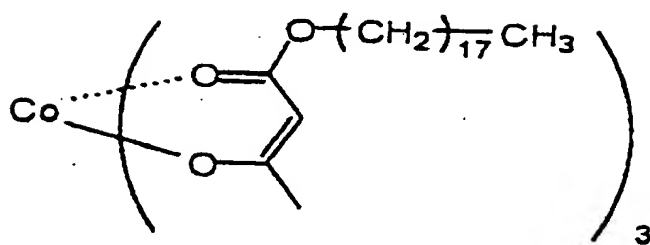
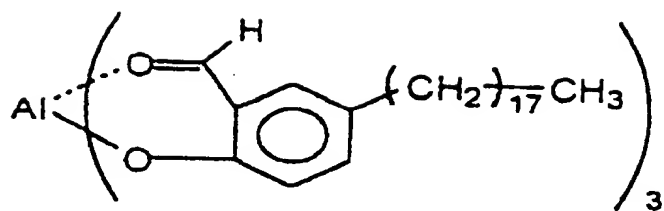


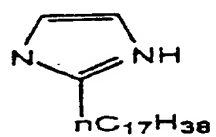
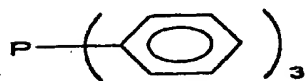
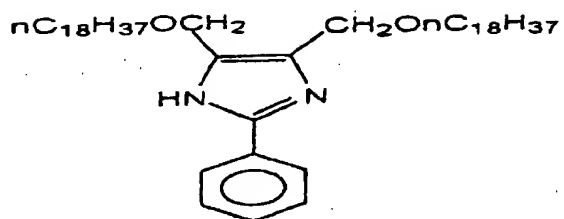
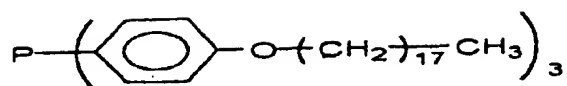








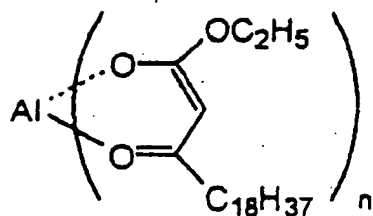
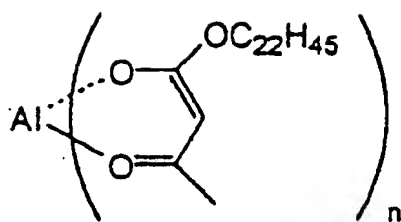




Alアセチルアセトン錯体

Alエチルアセトアセテート錯体

Alサリチルアルデヒド錯体



本発明（i）によれば、室温より高い温度で速やかに反応して硬化性樹脂組成物を硬化させ、室温程度では、反応が余り進行せずまたは進行しないので、保存安定性に優れた塗料用の硬化性樹脂組成物が得られる。

[ii]. 発明（ii）に係る実施例

溶剤系塗料樹脂組成物の原料として下記のものを使用した。

成分 1-1 : CEL-2021P（ダイセル化学工業（株）製）エポキシ当量 152

成分 1-2 : エポリド GT-302（ダイセル化学工業（株）製）エポキシ当量 235

成分 1-3 : エピコート 806（以下 EP-806 と記載する。油化シェル社製）エポキシ当量 177

エポキシ基含有アクリル樹脂（2-2）：

合成例 ii-1（成分 2-1 の合成）：グリシジルメタクリレート 650 部、ヒド

ロキシエチルアクリレート 116 部、N-ブチルアクリレート 100 部、N-ブチルメタクリレート 134 部をトルエン 1,000 部中で、常法により溶液重合してアクリル樹脂溶液を得た後、トルエンを留去した。得られたアクリル樹脂は、エポキシ当量 218、水酸基価 56 mg KOH/g、数平均分子量 15,000、オキシラン酸素 7.33% であった。

合成例 ii-2 (成分 2-2 の合成) : 3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート 850 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 65 部、N-ブチルアクリレート 85 部をトルエン溶液中で成分 2-1 と同様にして溶液重合し、アクリル樹脂溶液を得た後、トルエンを留去した。得られたアクリル樹脂は、エポキシ当量 216、水酸基価 28 mg KOH/g、数平均分子量 5,000、オキシラン酸素 7.41% であった。

[実施例 ii-1 ~ ii-9]

上記エポキシ化合物として成分 1-1 ~ 成分 1-3、及び必要により EP-806 を使用し、エポキシ基含有アクリル樹脂として成分 2-1 ~ 成分 2-2 を使用し、これらを表 ii-1 に示す比率で使用して均一に混合し、得られた樹脂組成物の溶液を重量比で 2 分割し、熱活性化触媒としてその一方に硬化触媒 A-1 ~ A-3 を、他方に硬化触媒 B-1 ~ B-4 を表 ii-1 に示す重量比率で配合し、それぞれ別々に 80℃ で溶解させた。それぞれの溶液を室温に冷却しながら攪拌して硬化触媒を析出、分散させた後、2 液を混合して十分に攪拌し溶剤系塗料樹脂組成物とした。

発明 (ii) に用いられる熱活性化イオン重合触媒の硬化触媒 A-1 ~ A-3 及び硬化触媒 B-1 ~ B-4 は、前記発明 (i) に記載した熱活性化イオン重合触媒と同一である。

また、実施例 ii-7 ~ ii-9 では、硬化剤として、ユーバン 20SE-60 (三井化学 (株) 製ブチルエーテル化メラミン樹脂 (固形分 60 重量%)) を表 ii-1 に示す比率で使用した。

結果を表 ii-1 に示す。なお、表 ii-1 においては、各成分の配合量は、固形分

重量である。

[比較例 ii-1 ~ ii-2]

従来のオニウム塩系硬化触媒、又は前記ユーバン 20SE-60 を、表 ii-1 に示す重量比率で加えた以外は、実施例 ii-1 と同様にして溶剤系塗料樹脂組成物を得た。

従来のオニウム塩系硬化触媒として、UVI-6974 (ユニオンカーバイド社製) を使用した。

表 ii-1

	実施例 ii-1	実施例 ii-2	実施例 ii-3	実施例 ii-4	実施例 ii-5	実施例 ii-6
CEL-2021P	100	50	70	100		80
GT-302		50			30	
EP-806			30		70	20
合成例ii-1	100	100	100			
合成例ii-2				100	100	100
硬化触媒A-1	2	1	1	1	4	2
硬化触媒B-1			4			
硬化触媒B-2	4					5
硬化触媒B-3		8		6		
硬化触媒B-4					9	

表 ii-1 (つづき)

	実施例 ii-7	実施例 ii-8	実施例 ii-9	比較例 ii-1	比較例 ii-2
CEL-2021P	100	70	100	100	100
EP-806		30			
合成例ii-1	100	100		100	
合成例ii-2			100		100
硬化触媒A-1	1	2	3		
硬化触媒A-2					
硬化触媒A-3					
硬化触媒B-3		5	7		
硬化触媒B-4	4				
ユーバン 20SE-60		20			80
UVI-6974				3	

## (塗膜試験)

上記実施例 ii-1 ~ ii-9 及び比較例 ii-1 ~ ii-2 で得られた溶剤系塗料樹脂組成物を、カチオン電着塗装板（日本テストパネル社製）に中塗り塗料を塗装して加熱硬化した被塗物の上に、パーコーター # 8 で、硬化膜厚 25  $\mu$ m になるように塗布し、140℃/15分で硬化させた。

表 ii-2

	実施例 ii-1	実施例 ii-2	実施例 ii-3	実施例 ii-4	実施例 ii-5	実施例 ii-6
仕上がり外観	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	H	HB	H	H	HB	H
耐酸性	○	○	○	○	○	○
耐花粉性	○	○	○	○	○	○
汚染除去性	○	○	○	○	○	○

表 ii-2 (つづき)

	実施例 ii-7	実施例 ii-8	実施例 ii-9	比較例 ii-1	比較例 ii-2
仕上がり外観	○	○	○	○	△
鉛筆硬度	H	H	H	H	2B
耐酸性	○	○	○	△	×
耐花粉性	○	○	○	△	△
汚染除去性	○	○	○	×	×

評価基準は以下のとおりである。

(i) 仕上がり外観：目視評価の結果である。

○：ツヤおよび平滑性などが良好、△：ツヤおよび平滑性がかなり劣る、×：ツヤおよび平滑性が著しく劣ることを示す。

(ii) 硬度：JIS K-5400 鉛筆硬度試験にしたがって行った。

(iii) 耐酸性：塗面に40%硫酸水溶液を0.4ml滴下し、熱風乾燥機で60℃、15分間加熱してから水洗した後、目視評価をした結果である。

○：全く異常を認めない、△：スポット跡が残る、×：シミ、白化またはフクレが著しいことを示す。

(iv) 耐花粉性：野外で採取したスギ花粉を脱イオン水で0.5重量%溶液とし、



この0.4mlを塗面に滴下してオーブンで65℃、30分加熱した後、水洗した塗面を目視評価した。

○：汚染を全く認めない、△：シミ、チジミが少し認められる、×：シミ、チジミ、フクレが著しく認められる。

(v) 汚染除去性：カーボンブラック（日本粉体工業技術協会製、試験ダスト12種）0.25部と脱イオン水99.75部との混合液に硫酸を加えてpH3.0に調整した試験液を塗板に噴霧し、温度20℃、湿度70%の雰囲気中で17時間静置し、80℃の熱風乾燥機内で6時間加熱する。これを4サイクル繰り返してからスポンジで塗面を水洗し、塗面の状況を目視で評価する。

○：全く汚染を認めない、△：汚染が少し認められる、×は、汚染が著しく認められることを示す。

触媒に関する化学式の追加

なお、発明(ii)の詳細な説明における熱活性化触媒の具体例は、発明(i)の詳細な説明における熱活性化触媒の補足として記載した具体例と同じであり、記載を省略する。

本発明(ii)によれば、保存安定性に優れた塗料用樹脂組成物が得られ、それを使用して、耐熱性、耐汚染性、汚染物質除去性、耐擦傷性等に優れた塗装物、特に自動車などの車体の上塗り塗膜が得られる。

[iii]. 発明(iii)に係る実施例

[合成例iii-1～iii-6]

攪拌器、還流冷却管、滴下ロート、温度計を備えたガラス製フラスコに、CELL-2021を所定量仕込み、窒素を吹き込みながら105～110℃に加熱昇温を行った後、所定のモノマーと開始剤を3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間熟成を行ない樹脂溶液を得た。表iii-1に原料及び仕込み比率を示す。

表 iii-1

	合成例 iii-1	合成例 iii-2	合成例 iii-3	合成例 iii-4	合成例 iii-5	合成例 iii-6
CEL-2021	200	200	200	200	200	300
MMA	50	40	40	35		70
BA	20	20	15	5	20	10
HEMA		5				
HEA			10		10	
PCL-FM1				15	10	
PCL-FM5		5	5	5		20
CYM A-200	10					
CYM M-100		10	10	30	40	
GMA		10	10			
M-GMA	10				10	
AIBN	3	3	4	3	2	3.5
水酸基価	0.00	8.73	17.82	13.14	24.44	3.97
オキシラン酸素 濃度 (%)	9.41	9.43	9.43	9.60	10.24	9.52

表 iii-1 では、原料組成の単位は重量部であり、他の単位、略号等は前記表 i-1 に同じである。

[実施例 iii-1 ～ iii-9]

合成例 iii-1 ～ iii-6 で得られた樹脂組成物を重量比で 2 分割し、その一方に硬化触媒 A-1 ～ A-3 を、他方に硬化触媒 B-1 ～ B-4 を表 iii-2 に示す重量比率で配合し、それぞれ別々に 80℃ で溶解させる。それぞれの溶液を室温に冷却しながら攪拌して硬化触媒を析出、分散させた後、2 液を混合して十分に攪拌し硬化性樹脂組成物とした。

なお、実施例 iii-9 にはアセチルアセトン硬化触媒 A-3 と当量添加した。

発明 (iii) に用いられる熱活性化イオン重合触媒の硬化触媒 A-1 ～ A-3 及び硬化触媒 B-1 ～ B-4 は、前記発明 (i) に記載した熱活性化イオン重合触媒と同一である。

[比較例 iii-1 ～ iii-2]

合成例 iii-5 で得られた樹脂組成物に、従来のオニウム塩系硬化触媒を実施例 iii-1 と同様な方法で、表 iii-2 に示す重量比率で加えて硬化性樹脂組成物を得た。

表 iii-2

	実施例 iii-1	実施例 iii-2	実施例 iii-3	実施例 iii-4	実施例 iii-5	実施例 iii-6
合成例 iii-1	1 0 0					
合成例 iii-2		1 0 0	1 0 0			
合成例 iii-3				1 0 0		
合成例 iii-4					1 0 0	1 0 0
硬化触媒 A-1	1	0.5	0.5	0.5	2	1
硬化触媒 B-1			3			
硬化触媒 B-2	2					5
硬化触媒 B-3		4		3		
硬化触媒 B-4					5	
CD-1012		1				

表 iii-2 (つづき)

	実施例 iii-7	実施例 iii-8	実施例 iii-9	比較例 iii-1	比較例 iii-2
合成例 iii-5	1 0 0	1 0 0		1 0 0	1 0 0
合成例 iii-6			1 0 0		
硬化触媒 A-1	1				
硬化触媒 A-2		2			
硬化触媒 A-3			2		
硬化触媒 B-3		5	5		
硬化触媒 -4	4				
UVI-6974				5	
SI-100L					3

CD-1012 : ヨードニウム塩系のカチオン触媒 (サートマー社製)

UVI-6974 : スルホニウム塩系のカチオン触媒 (UCC社製)

SI-100L : スルホニウム塩系のカチオン触媒 (三新化学社製)

得られた多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物の溶液を、導体回路を形成したガラスエポキシ基板上にスクリーン印刷により厚さ  $20\mu\text{m}$  に塗布した後、下記条件で硬化させた。

硬化条件 : 実施例、比較例とも、 $150^{\circ}\text{C}/10$  分で硬化させた。

評価結果を表 iii-3 に示す。

表 iii-3

	実施例 iii-1	実施例 iii-2	実施例 iii-3	実施例 iii-4	実施例 iii-5	実施例 iii-6
組成物の 保存安定性	○	○	△	○	○	○
体積抵抗率						
25℃	$0.9 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^{16}$	$0.9 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^{16}$	$1.1 \times 10^{16}$	$1.2 \times 10^{16}$
100℃	$0.9 \times 10^{16}$	$0.9 \times 10^{16}$	$0.9 \times 10^{16}$	$0.9 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^{16}$
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○
密着性	100	100	100	100	100	100

表 iii-3 (つづき)

	実施例 iii-7	実施例 iii-8	実施例 iii-9	比較例 iii-1	比較例 iii-2
組成物の 保存安定性	○	△	○	×	×
体積抵抗率					
25℃	$1.1 \times 10^{16}$	$0.9 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^{16}$	$0.9 \times 10^{16}$	$0.8 \times 10^{16}$
100℃	$1.0 \times 10^{16}$	$0.9 \times 10^{16}$	$0.9 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^{16}$	$0.9 \times 10^{16}$
耐溶剤性	○	○	○	△	○
密着性	80	100	100	100	100

## 評価方法

保存安定性：組成物を40℃で14日間保存し、初期粘度の2倍以下なら○、2倍以上なら△、ゲル化していると×とした。

体積抵抗率(Ωcm)：500Vの印加電圧をかけ、体積抵抗率を測定した。

密着性：JIS K5400に基づき、基盤目テープ剥離試験を行った。

耐溶剤性：塗膜をメチルエチルケトンでラビングテストを10回行い、塗膜にキズの無いものを○、表面にキズのあるものを△、表面の無くなったものを×とした。

なお、発明(iii)の詳細な説明における熱活性化触媒の具体例は、発明(i)の詳細な説明における熱活性化触媒の補足として記載した具体例と同じであり、記載を省略する。

本発明 (iii) によれば、室温より高い温度で速やかに反応して多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を硬化させ、室温程度では、反応が余り進行せずまたは進行しないので、保存安定性に優れたものが得られる。

[iv]. 発明 (iv) に係る実施例

[調製例 iv-1]

エピコート 827 (油化シェルエポキシ (株) 製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 250 g を  $\gamma$ -ブチロラクトン 750.0 g に室温で溶解して、濃度 25 重量%のエポキシ樹脂溶液を得た。

[調製例 iv-2]

調製例 iv-1 で得たエポキシ樹脂溶液 100 g に CEL 2021P (ダイセル化学工業 (株) 製、多官能エポキシ樹脂、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル 3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量 128 ~ 140、粘度 200 ~ 350 cP / 25℃) 25 g とプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 75 g を加えて、80℃で2時間加熱攪拌後、冷却して濃度 25 重量%のエポキシ樹脂溶液を得た。

[調製例 iv-3]

攪拌器、還流冷却管、滴下ろうと、温度計を備えたフラスコにエポキシ化合物として CEL-2021 (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量 128 ~ 140、粘度 200 ~ 400 cP / 25℃) を 750 g 仕込む。エアを吹き込みながら 105 ~ 110℃に加熱昇温した後、メタクリル酸メチル 125 g、ブタン酸 27.8 g、PCL-FM3 (ダイセル化学工業 (株) 製) 13.9 g、CYM-A200 (ダイセル化学工業 (株) 製) 83.3 g と開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 8.32 g、重合禁止剤である、パラメトキシフェノール (MEHQ) を 0.832 g とを 3 時間かけて滴下する。滴下終了後、1 時間反応を継続させて終了とする。

## [実施例 iv-1 ～ iv-4]

上記調製例 iv-1、iv-2 及び iv-3 で得られたエポキシ樹脂溶液を重量比で 2 分割し、その一方に硬化触媒 A を、他方に硬化触媒 B を表 iv-1 に示す重量比率で配合し、それぞれ別々に 80℃ で溶解させる。それぞれの溶液を室温に冷却しながら攪拌して硬化触媒を析出、分散させた後、2 液を混合して充分に攪拌し硬化性樹脂組成物の溶液を製造した。

(4-3) 成分 (熱活性化イオン重合触媒) :

硬化触媒 A は、本発明 (i) における硬化触媒 (A-1) と同じものであり、又硬化触媒 B は、本発明 (i) における硬化触媒 (B-3) と同じものである。

## [比較例 iv-1 ～ iv-2]

硬化触媒として、従来のものを使用して、表 iv-1 に示す配合で、実施例 iv-1 と同様な方法で、硬化性樹脂組成物の溶液を製造した。

硬化触媒 :

CD-1012 : ヨードニウム塩系のカチオン触媒 (サートマー社製)

SI-100L : スルホニウム塩系のカチオン触媒 (三新化学社製)

表 iv-1

	実施例 iv-1	実施例 iv-2	実施例 iv-3	実施例 iv-4	比較例 iv-1	比較例 iv-2
調製例 iv-1	100					
調製例 iv-2		100	100		100	100
調製例 iv-3				100		
硬化触媒 A	0.5	1	0.5	0.5		
硬化触媒 B	3	3	3	3		
CD-1012					5	
SI-100L						2

## (評価結果)

硬化性樹脂組成物の溶液の保存安定性を下記により調べた。結果を表 iv-2 に示す。

保存安定性 : 組成物の溶液を 40℃ で 14 日間保存し、初期粘度の 2 倍以下なら○、2 倍以上なら△、ゲル化していると×とした。

## [加熱処理]

実施例 iv-1 ～ iv-4、比較例 iv-1 ～ iv-2 で得られた硬化性樹脂組成物の溶液をスピンコーターを用いてガラス基板上に、硬化後の厚みが 1  $\mu$ m となるように塗布した。

塗膜付きガラス基板を、熱風オープン中で 80℃、1 時間、セミキュア後に、150℃で 1 時間加熱処理、又は 250℃で 1 時間加熱処理して塗膜を硬化させた。

得られた硬化塗膜について下記の試験を行った。

光線透過率：塗膜の 400～800 nm における吸収スペクトルを、塗布したものと同一ガラス板をリファレンスとして測定して求めた。

体積抵抗率 ( $\Omega$ cm)：500 V の印加電圧をかけ、体積抵抗率を測定し、セミキュア後の塗膜の体積抵抗率に対して、150℃で 1 時間加熱処理、又は 250℃で 1 時間加熱処理した硬化塗膜の体積抵抗率の比率で、塗膜の体積抵抗率の変化を表示した。

結果を表 iv-2 に示す。

表 iv-2

	実施例 iv-1	実施例 iv-2	実施例 iv-3	実施例 iv-4	比較例 iv-1	比較例 iv-2
組成物の 貯蔵安定性	○	○	○	○	×	×
光線透過率 硬化直後	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
光線透過率 250℃処理後	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	50%以下	80%
体積抵抗率 250℃処理後 vs. 硬化直後	90%以上	90%以上	90%以上	90%以上	70%	80%

なお、発明 (iv) の詳細な説明における熱活性化触媒の具体例は、発明 (i) の詳細な説明における熱活性化触媒の補足として記載した具体例と同じであり、記載を省略する。

本発明 (iv) によれば、室温より高い温度で速やかに反応して硬化性樹脂組成

物を硬化させ、室温程度では、反応が余り進行せずまたは進行しないので、保存安定性に優れた硬化性樹脂組成物が得られる。その硬化塗膜は高温域においても体積抵抗率の低下が小さく優れた電気絶縁性を示し、とくに液晶表示材料の保護膜として優れたものとなる。

[v]. 発明 (v) に係る実施例

硬化性樹脂組成物の原料として下記のものを使用した。

エポキシ化合物：

CEL-2021P：（ダイセル化学工業（株）製）3，4-エポキシシクロヘキシルメチル3'4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量152

CEL-2021（ダイセル化学工業（株）製）3，4-エポキシシクロヘキシルメチル3'4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量128～140

CEL-2021A（ダイセル化学工業（株）製）3，4-エポキシシクロヘキシルメチル3'4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量130～145、粘度200～450cP/25℃

CEL-3000（ダイセル化学工業（株）製）1，2，8，9-ジエポキシリモネン、エポキシ当量93.5以下、粘度5～20cP/25℃

CEL-2081（ダイセル化学工業（株）製）エポキシ当量200～215、粘度340cP/25℃

エピコート806（ビスフェノールF型エポキシ化合物、以下EP-806と記載する。）（油化シェル社製）エポキシ当量177

ポリオール：

PCL-308：ポリカプロラクトンポリオール（ダイセル化学工業（株）製）OH価195mgKOH/g

PB-3600：液状エポキシ化ポリブタジエン（ダイセル化学工業（株）



製) エポキシ当量 200

オキセタン化合物:

OXE-1

OXE-2

OXE-3

なお、上記の化学式は後に示される。

硬化触媒: 硬化触媒 A-1 ~ A-2 及び B-1 ~ B-4 は、前記発明 (i) の実施例で用いた硬化触媒と同じであり説明は省略する。

[実施例 v-1 ~ v-7]

エポキシ化合物として上記脂環エポキシ化合物、および必要により EP-806 を併用して、使用し、オキセタン化合物として上記を使用し、必要により上記ポリオールを使用して、これらを表 v-1 に示す比率で均一に混合した。

得られた樹脂組成物の溶液を重量比で 2 分割し、熱活性化触媒として、2 分割した溶液の一方に硬化触媒 A-1 ~ A-2 を、他方に硬化触媒 B-1 ~ B-4 を表 v-1 に示す比率で配合し、それぞれ別々に 80℃ で溶解させた。それぞれの溶液を室温に冷却しながら攪拌して硬化触媒を析出、分散させた後、2 液を混合して十分に攪拌し溶剤系塗料樹脂組成物とした。

[比較例 v-1]

従来のオニウム塩系硬化触媒、表 v-1 に示す重量比率で加えた以外は、実施例 v-1 と同様にして溶剤系塗料樹脂組成物を得た。

従来のオニウム塩系硬化触媒として、UVI-6974 (ユニオンカーバイド社製) を使用した。

表 v-1

	実施例 v-1	実施例 v-2	実施例 v-3	実施例 v-4	実施例 v-5	実施例 v-6	実施例 v-7	比較例 v-1
CEL-2021P	100	70			85	75		
Cel-2021A			80	70			100	100
CEL-3000		20						
CEL-2081				25			20	
PCL-308					15			
PB-3600						25		15
EP-806	15							
OXE-1	20				10	20		
OXE-2		18		25				20
OXE-3			15				15	
硬化触媒A-1	1	0.5		1.5	1		2	
硬化触媒A-2			0.5			1		
硬化触媒B-1	4				3			
硬化触媒B-2		3				3		
硬化触媒B-3			3				5	
硬化触媒B-4				5				
UVI-6974								3

## (塗膜試験)

実施例 v-1 ~ v-7 及び比較例 v-1 で得られた硬化性樹脂組成物を、アルミ板（実施例 v-1 ~ v-4、比較例 v-1）又はPETフィルム（実施例 v-6 ~ v-7）にバーコーター # 8 で、厚さ約 20  $\mu$ m に塗布し、110℃×20分の条件で硬化させた。評価結果を表 v-2 に示す。

表 v-2

	実施例 v-1	実施例 v-2	実施例 v-3	実施例 v-4	実施例 v-5	実施例 v-6	実施例 v-7	比較例 v-1
鉛筆硬度	2H	H	2H	H	HB	2H	2H	B
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	△
密着性	100	100	100	80	100	100	100	80
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	×

## 評価方法

保存安定性：組成物を40℃で14日間保存し、初期粘度の2倍以下なら○、2倍以上なら△、ゲル化していると×とした。

鉛筆硬度：J I S K 5 4 0 0に基づき鉛筆硬度を測定した。

密着性：J I S K 5 4 0 0に基づき基盤目テープ剥離試験を行った。

耐溶剤性：塗膜をメチルエチルケトンでラビングテストを10回を行い、塗膜にキズの無いものを○、表面にキズのあるものを△、表面の無くなったものを×とした。

[合成例 v-1 ~ v-2 および v-4]

攪拌器、還流冷却管、滴下ろうと、温度計を備えたフラスコにCEL-2021を表5-3に示す所定量仕込み、エアを吹き込みながら105~110℃に加熱昇温を行い、表v-3に示す所定のモノマーと開始剤を3時間かけて滴下した。

滴下終了後、1時間反応を継続させて終了として、エポキシ化合物を含むアクリル樹脂を合成した。

[合成例 v-3]

攪拌器、還流冷却管、滴下ろうと、温度計を備えたフラスコにトルエン400重量部を所定量仕込み、エアを吹き込みながら105~110℃に加熱昇温を行い、表v-3に示す所定のモノマーと開始剤を3時間かけて滴下する。滴下終了後、1時間反応を継続させて反応を終了した。反応終了後、80℃/20 torrで脱トルエンを行った後、表v-3に示す所定量のCEL-2021で希釈して、エポキシ化合物を含むアクリル樹脂を合成した。

表 v-3

	合成例v-1	合成例v-2	合成例v-3	合成例v-4
CEL-2021	233	233	233	180
MMA	55	65	67	45
n-BMA	15	10	2	
BA				10
HEMA	20			
HEA		15		
PCL-FM1			3	
PCL-FM3				5
CYM M-100	10			30
GMA		10	30	
AI BN	3	3	4	3
MEHQ	0.3	0.3	0.3	0.3
水酸基価	23.6	18.3	1.7	2.2
オキシ酸素濃度	8.0	8.5	9.1	9.6

水酸基価：KOHmg/g

オキシラン酸素濃度：重量%

AIBN：アゾビスイソブチロニトリル

MEHQ：パラメトキシフェノール

表v-3では、原料組成の単位は重量部であり、他の単位、略号等は前記表i-1に同じである。

[実施例v-8～v-15]

合成例v-1～v-4で得られた樹脂組成物を重量比で2分割し、その一方に硬化触媒A-1～A-3を、他方に硬化触媒B-1～B-4を表5-3に示す重量比率で配合し、それぞれ別々に80℃で溶解させる。それぞれの溶液を室温に冷却しながら攪拌して硬化触媒を析出、分散させた後、2液を混合して十分に攪拌し硬化性樹脂組成物とした。

[比較例v-2～v-3]

合成例v-1又はv-4で得られた樹脂組成物に、従来のオニウム塩系硬化触媒を実施例v-1と同様な方法で、表v-3に示す重量比率で加えて硬化性樹脂組成物を得た。

従来のオニウム塩系硬化触媒として、下記のものを使用した。

CD-1012：ヨードニウム塩系のカチオン触媒（サートマー社製）

UVI-6974：スルホニウム塩系のカチオン触媒（UCC社製）

表 v-4 配合表

	实施例 v-8	实施例 v-9	实施例 v-10	实施例 v-11	实施例 v-12	实施例 v-13	实施例 v-14	实施例 v-15
合成例v-1	100	100						
合成例v-2			100	100				
合成例v-3					100	100		
合成例v-4							100	100
EP-806								20
OXE-1	15				25		40	40
OXE-2		20	30			10		
OXE-3				35				
硬化触媒A-1	1	0.8	1.5	3			3	2
硬化触媒A-2					2	1		
硬化触媒B-1	3.5							
硬化触媒B-2		4				4		5
硬化触媒B-3			5		4		6	
硬化触媒B-4				5				
UVI-6974								
CD-10								

表 v-4 (つづき)

	比較例 v-2	比較例 v-3
合成例v-1	100	
合成例v-2		
合成例v-3		
合成例v-4		100
EP-806		
OXE-1		
OXE-2		
OXE-3		
硬化触媒A-1		
硬化触媒A-2		
硬化触媒B-1		
硬化触媒B-2		
硬化触媒B-3		
硬化触媒B-4		
UVI-6974	4	
CD-10		5

## (塗膜試験)

実施例v-8～v-15及び比較例v-2～v-3で得られた硬化性樹脂組成物を、アルミ板（実施例v-10～v-15及び比較例v-2～v-3）、又はPETフィルム（実施例v-8～v-9）に、バーコーター#8で、厚さ約20 $\mu$ mに塗布し、100℃×15分+150℃×10分の条件で硬化させた。評価結果を表v-5に示す（評価方法は前記による）。

表 v-5 評価結果

	実施例 v-8	実施例 v-9	実施例 v-10	実施例 v-11	実施例 v-12	実施例 v-13	実施例 v-14	実施例 v-15
鉛筆硬度	2 H	2 H	H	2 H	H	H	H	H
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	100	100	100	80	100	100	100	100

表 v-5 (づづき)

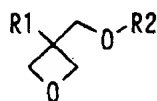
	比較例 v-2	比較例 v-3
鉛筆硬度	F	F
耐溶剤性	○	○
貯蔵安定性	×	×
密着性	100	100

## 触媒に関する化学式の追加

なお、発明(v)の詳細な説明における熱活性化触媒の具体例は、発明(i)の詳細な説明における熱活性化触媒の補足として記載した具体例と同じであり、記載を省略する。

## オキセタン化合物に関する化学式の追加

以下、1分子中に1～6個のオキセタン環を有するオキセタン化合物(v-4)として、式[1]～式[24]のものが例示される。

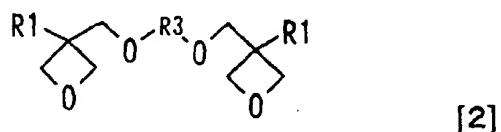


[1]

上記式[1]においてR<sub>1</sub>は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基などの炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基、又はチエニル基である。

R<sub>2</sub>は、メチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基などの炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基もしくは3-ブテニル基などの炭素数2から6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基あるいはフェノキシエチル基などの芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基もしくはブチルカルボニル基などの炭素数2から6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基もしくはブトキシカルボニル基などの炭素数2から6個のアルコキシカルボニル基、又はエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基もしくはペンチルカルバモイル基などの炭素数2から6個のN-アルキルカルバモイル基などである。

次に2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式[2]で示される化合物などが挙げられる。



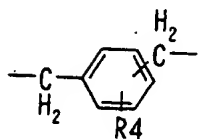
上記式[2]においてR<sub>1</sub>は、前記一般式[1]におけるものと同様の基である。

R<sub>3</sub>は、例えば、エチレン基、プロピレン基、あるいはブチレン基などの線状あるいは分岐状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、あるいはポリ(プロピレンオキシ)基などの線状、あるいは、分岐状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、あるいは、ブテニレン基などの線状あるいは分岐状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン



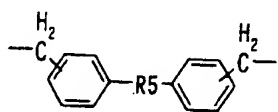
基、カルボキシ基を含むアルキレン基などである。

又、R 3 は、下記式 [3]、[4] 及び [5] で示される基から選択させる多価基でもある。



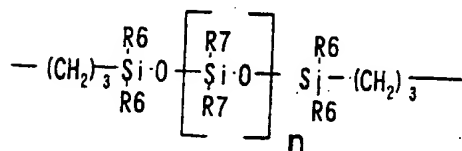
[3]

上記式 [3] においては、R 4 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基などの炭素数 1 から 4 のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基もしくはブトキシ基などの炭素数 1 から 4 個のアルコキシ基、塩素原子あるいは、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシ基、カルボキシ基、又はカルバモイル基である。



[4]

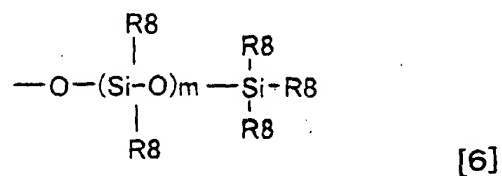
上記式 [4] においては、R 5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、S、O、SO<sub>2</sub>、C (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、または C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> である。



[5]

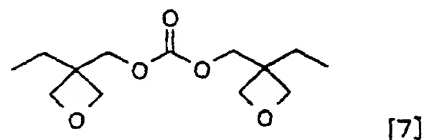
上記式 [5] において R 6 は、メチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基などの炭素数 1 から 4 のアルキル基、又はアリール基である。n は、0 から 2000 の整数である。R 7 は、メチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基などの炭素数 1 から 4 個のアルキル基、又はアリール基である。R 7 は、下記

式[6]で示される基から選択される基でもある。

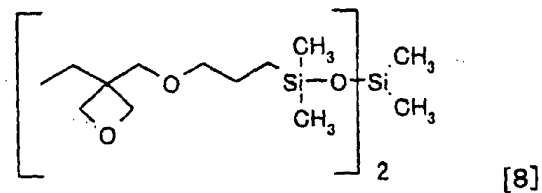


上記式[6]においてR8は、メチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基などの炭素数1から4個のアルキル基又はアリール基である。mは、0から100の整数である。

2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式[7]及び[8]で示される化合物が挙げられる。

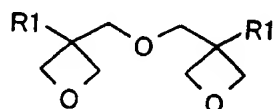


上記式[7]で示される化合物は、式[2]においてR1がエチル基、R3がカルボキシル基である化合物である。



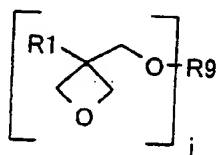
上記式[8]で示される化合物は、一般式[2]においてR1がエチル基、R3が式[5]でR6、R7がメチル基、nが1である化合物である。

2 個のオキセタン環を有する化合物において、上記した化合物以外に好ましい例としては、下記一般式 [9] で示される化合物がある。



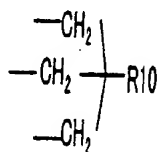
[9]

3 から 4 個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式 [10] で示される化合物がある。



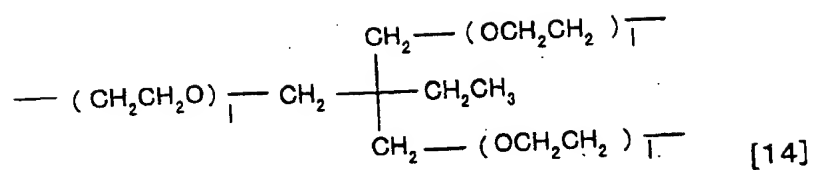
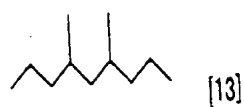
[10]

上記式 [10] においては、R 1 は、前記一般式 [1] におけるものと同様の基である。R 9 は、例えば下記式 [11] から [13] で示される基等の炭素数 1 から 12 の分岐状アルキレン基、下記式 [14] で示される基などの分岐状ポリ (アルキレンオキシ) 基又は下記式 [15] で示される基などの分岐状ポリシロキサン基などが挙げられる。j は 3 または 4 である。



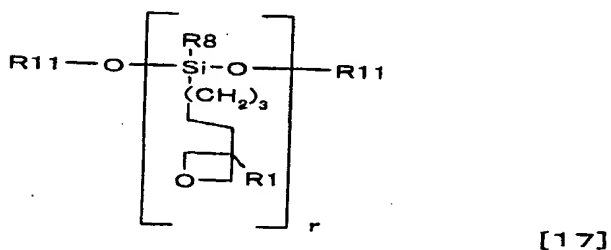
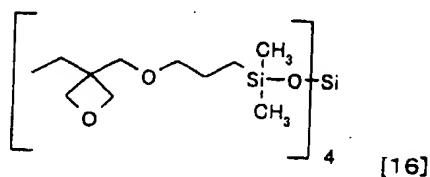
[11]

上記式 [11] においては、R 10 は、メチル基、エチル基もしくはプロピル基などの低級アルキル基である。


$$\begin{array}{c} \cdots \\ | \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \cdots \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \end{array}$$

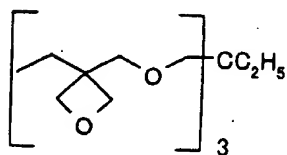
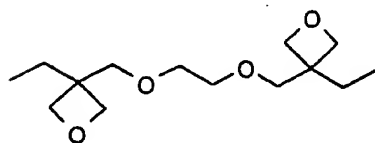
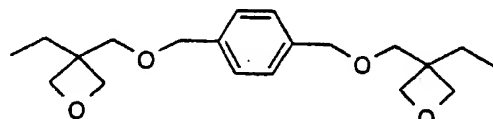
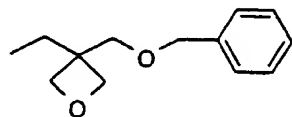
[15]

3 から 4 個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式 [16]、[17] で示される化合物などが挙げられる。

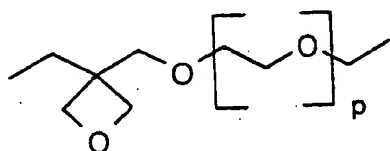


上記式 [17] においては、R 8 は式 [6] における基と同様のものである。R 1 は、メチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基などの炭素数 1 から 4 のアルキル基、又はトリアルキルシリル基であり、r は 1 から 4 である。

本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物 [18] ~ [21] がある。

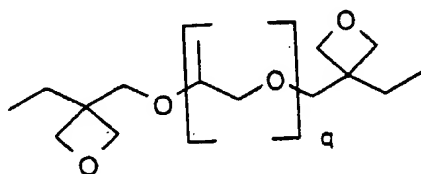


これら以外にも分子量1,000から5,000程度の高分子量を有する1から4個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの例としては以下の化合物が挙げられる。



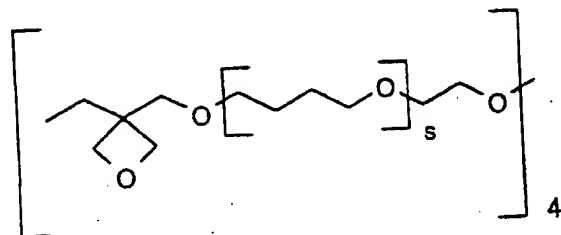
[22]

上記式[22]で、pは20から200である。



[23]

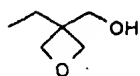
上記式[23]で、qは15から100である。



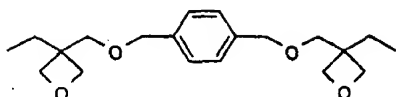
[24]

上記式[24]で、sは20から200である。

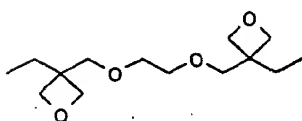
なお、実施例におけるオキセタン化合物の化学式を下記に示す。



OXE-1



OXE-2



OXE-3

本発明（v）によれば、室温より高い温度で速やかに反応して硬化性樹脂組成物を硬化させ、室温程度では、反応が余り進行せずまたは進行しないので、保存安定性に優れた硬化性樹脂組成物が得られ、低温短時間の硬化条件でも硬度、密着性に優れた塗膜を得ることができる。

#### 産業上の利用可能性

第（i）の発明によれば、保存安定性に優れた塗料用の硬化性樹脂組成物が得られる。

第（ii）の発明によれば、耐熱性、耐汚染性、汚染物質除去性、耐擦傷性等に優れた塗装物、特に自動車などの車体の上塗り塗膜が得られる。

第（iii）の発明によれば、保存安定性に優れ、室温より高い温度で速やかに反応する多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物が得られる。

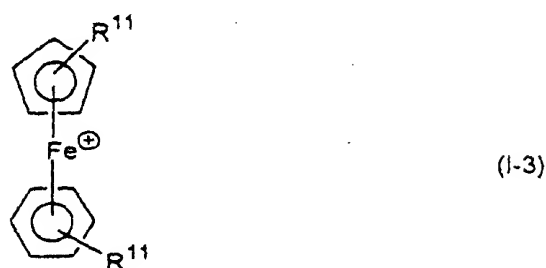
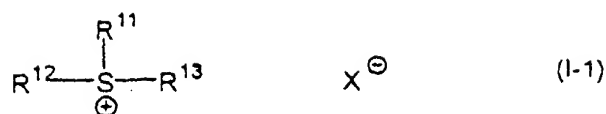
第（iv）の発明によれば、高温域においても体積抵抗率の低下が小さく優れた電気絶縁性を示し、とくに液晶表示材料の保護膜として優れた硬化塗膜が得られる。

第（v）の発明によれば、保存安定性に優れ、低温短時間の硬化条件でも硬度、密着性に優れた塗膜を得ることができる硬化性樹脂組成物が得られる。

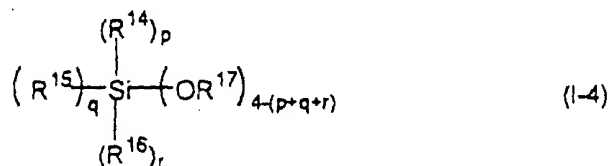


## 請求の範囲

1. イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物(i-1)、イオン重合性の官能基を有するアクリル樹脂(i-2)、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる硬化性樹脂組成物。
2. エポキシ化合物(i-1)が、1分子中に1~2個のエポキシ基を持ち、該エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
3. アクリル樹脂(i-2)が、水酸基、並びに、グリシジル基及び／又は脂環エポキシ基を有する請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。
4. 熱活性化イオン重合触媒(3)が、カチオン重合触媒(3')及び金属化合物(3'')の群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
5. カチオン重合触媒(3')は、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。
6. カチオン重合触媒(3')は、下記一般式(I-1)で表されるスルホニウム塩、一般式(I-2)で表されるヨードニウム塩、一般式(I-3)で表される鉄芳香族化合物、一般式(I-4)で表される有機ケイ素化合物、および一般式(I-5)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項4~5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。



(上記一般式中、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{13}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。Xは $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、ハロゲン原子、 $\text{R}^1-\text{COO}^-$ 、 $\text{R}^2-\text{SO}_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。)

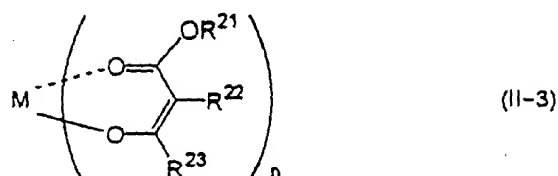
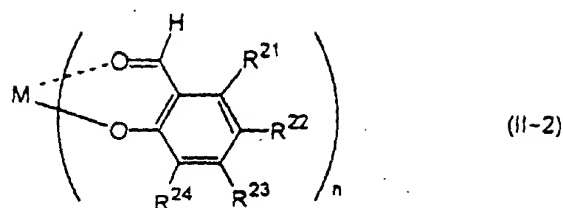
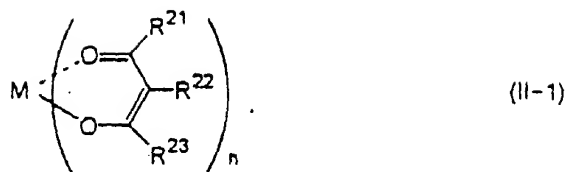


(上記一般式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 $p$ 、 $q$ および $r$ は0～3の整数で、 $p+q+r$ は3以下である。)



(上記一般式中、 $Ar'$ は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 $R^{18}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 $k$ は1ないし7の整数、 $n$ は1ないし7の整数をそれぞれ示す。)

7. 金属化合物(3'')は、下記一般式(II-1)で表される化合物、(II-2)で表される化合物、および(II-3)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項4～6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

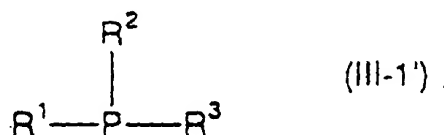


(上記一般式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、SnおよびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

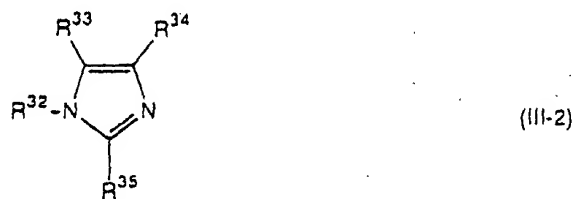
8. 熱活性化イオン重合触媒(3)が、金属化合物(3'')と、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシラン、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサン、フェノール化合物、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、および光照射によりシラノールを発生す

ることが可能なケイ素化合物からなる群から選択される少なくとも1種とを含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

9. 熱活性化イオン重合触媒(3)が、下記一般式(III-1')及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

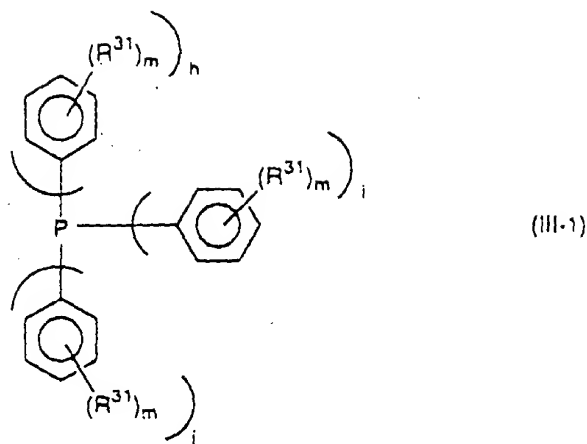


(上記一般式(III-1')中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。)

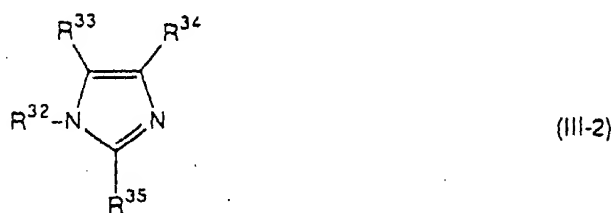


(上記一般式(III-2)中、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{34}$ および $\text{R}^{35}$ 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{34}$ および $\text{R}^{35}$ の少なくとも2つは、炭素数10以上の炭化水素基である。)

10. 熱活性化イオン重合触媒(3)が、下記一般式(III-1)及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

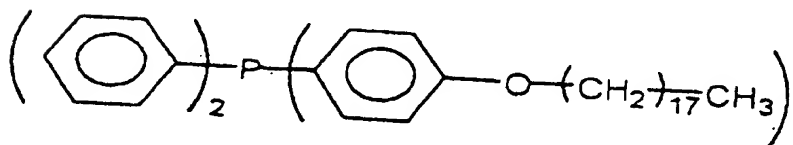
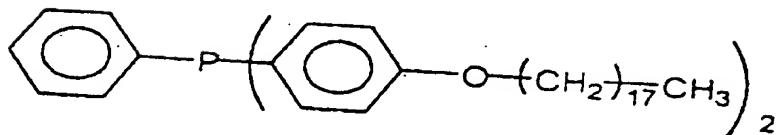
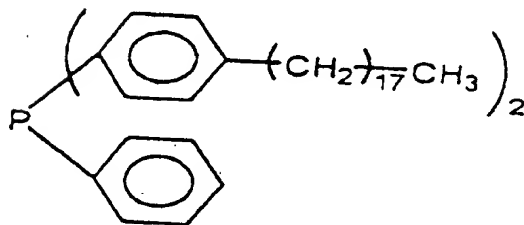
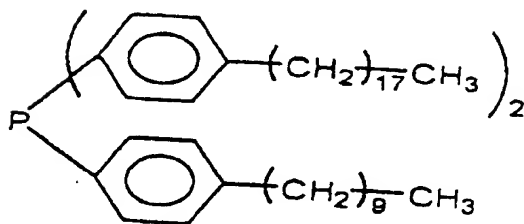
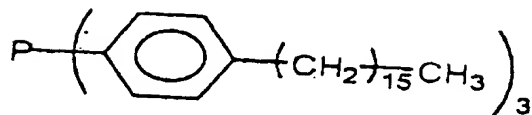
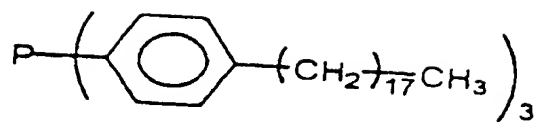


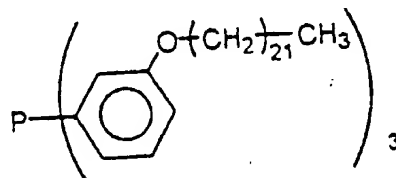
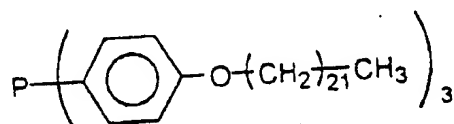
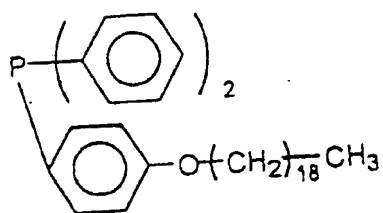
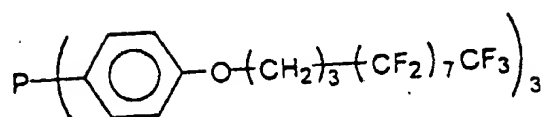
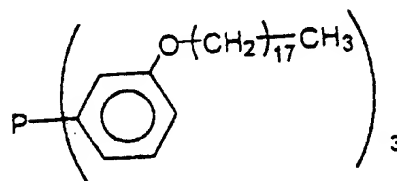
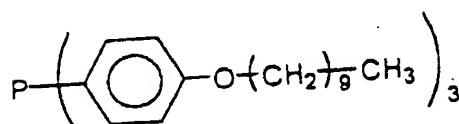
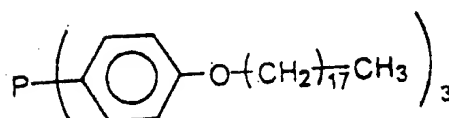
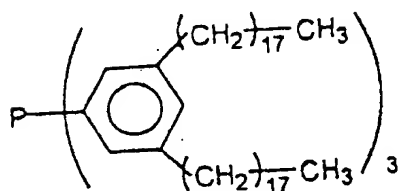
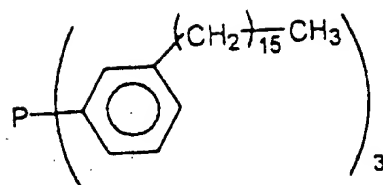
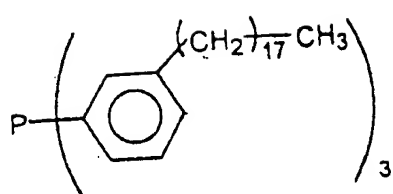
(上記一般式 (III-1) 中、 $R^{31}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子あるいは炭素数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1 分子中の少なくとも 1 つの  $R^{31}$  は、炭素数が 10 以上である。 $h$ 、 $i$  および  $j$  は、 $h + i + j = 3$  を満たす整数であり、 $m$  は 1～5 の整数である。)



(上記一般式 (III-2) 中、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$  および  $R^{35}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$  および  $R^{35}$  の少なくとも 2 つは、炭素数 10 以上の炭化水素基である。)

11. 前記一般式 (III-1) で表される化合物は、以下に示す群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 10 に記載の硬化性樹脂組成物。

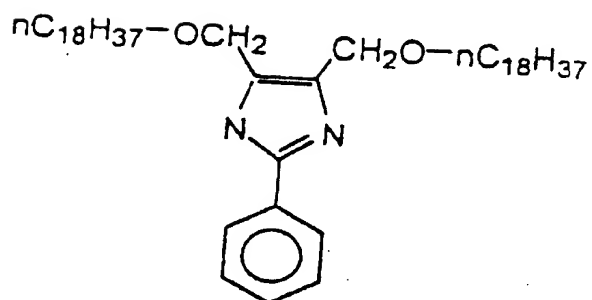
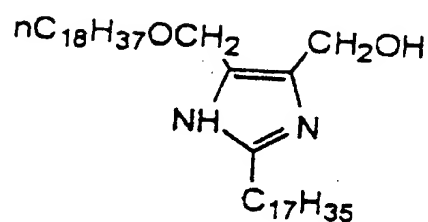
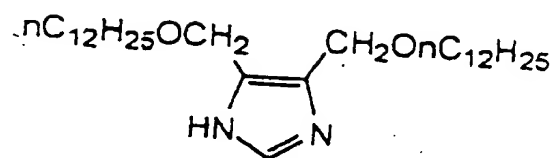




12. 前記一般式 (III-2) で表される化合物は、以下に示す群から選択される



少なくとも1種である請求項9または10に記載の硬化性樹脂組成物。



13. 缶コーティングに使用される請求項1～12のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

14. 請求項1～12のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物中のイオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂(i-2)を、エポキシ化合物(i-1)中でアクリル樹脂(i-2)を構成するモノマーを重合することにより、揮発性溶剤の無

い状態で製造することを特徴とする硬化性樹脂組成物の製造方法。

15. 請求項1～12のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を基板に塗布し、硬化してなる塗装物。

16. 1分子中に脂環エポキシ基を2個以上有し、数平均分子量が2,000以下のエポキシ化合物(ii-1)、数平均分子量が2,000～50,000、水酸基価が10～250mg KOH/g、およびエポキシ当量が300以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂(ii-2)、並びに、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる溶剤系塗料組成物。

17. エポキシ基含有アクリル樹脂(ii-2)のエポキシ基が脂環エポキシ基またはグリシジル(メタ)アクリレート由来のエポキシ基である請求項16記載の溶剤系塗料組成物。

18. エポキシ化合物(ii-1)が、さらにビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、及びそれらの臭素化物型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項16又は17に記載の溶剤系塗料組成物。

19. エポキシ化合物(ii-1)とエポキシ基含有アクリル樹脂(ii-2)からなる樹脂組成物のオキシラン酸素濃度が5～11重量%である請求項16～18のいずれかに記載の溶剤系塗料組成物。

20. 熱活性化イオン重合触媒(3)が、請求項4～12に記載された触媒である請求項16～19のいずれかに記載の溶剤系塗料組成物。

21. 車輛の塗装に使用される請求項16～20のいずれかに記載の溶剤系塗料組成物。

22. 請求項16～20のいずれかに記載の溶剤系塗料組成物を、基板に塗装し、硬化してなる塗装物。

23. 少なくとも1個以上のイオン重合性を有する官能基を有するモノマー(iii-1)、少なくとも1個以上のイオン重合性を有する官能基を有する高分子化合物(iii-2)、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱

活性化イオン重合触媒 (3) からなる多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

24. モノマー (iii-1) が、粘度  $1,000 \text{ cP} / 25^\circ\text{C}$  以下であり、1分子中に1～2個のエポキシ基を持ち、該エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である請求項23に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

25. 高分子化合物 (iii-2) が、脂環エポキシ基を有することを特徴とする請求項23又は24に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

26. 高分子化合物 (iii-2) が、モノマー (iii-1) 中で重合された、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートを含むアクリル樹脂であることを特徴とする請求項23～25のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

27. 熱活性化イオン重合触媒 (3) が、請求項4～12に記載された触媒である請求項23～26のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

28. 請求項23～27に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を基板に塗布し、硬化させてなる層間絶縁樹脂層を有する多層プリント配線板。

29. イオン重合性を有するエポキシ樹脂 (iv-1) 及び加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒 (3) からなる硬化性樹脂組成物。

30. エポキシ樹脂 (iv-1) が、多官能性エポキシ樹脂であり、エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である請求項29に記載の硬化性樹脂組成物。

31. 熱活性化イオン重合触媒 (3) が、請求項4～12に記載された触媒である請求項29または30に記載の硬化性樹脂組成物。

32. 請求項29～31のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を基板に塗布し、硬化させてなる塗膜を有するカラーフィルタ保護膜。

33. 請求項32に記載のカラーフィルタ保護膜を用いたカラーフィルタ。

34. 請求項33に記載のカラーフィルタを用いた液晶表示装置。

35. イオン重合性を有し、 $25^\circ\text{C}$ における粘度が  $1,000 \text{ cP}$  以下のエポキ

シ化合物 (v-1)、1分子中に1～6個のオキセタン環を有するオキセタン化合物 (v-4)、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒 (3) からなる硬化性樹脂組成物。

36. イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物 (v-1)、イオン重合性の官能基を有するアクリル樹脂 (v-2)、1分子中に1～6個のオキセタン環を有するオキセタン化合物 (v-4)、及び加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒 (3) からなる硬化性樹脂組成物。

37. エポキシ化合物 (v-1) が、1分子中に1～4個のエポキシ基を持ち、該エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である請求項35又は36に記載の硬化性樹脂組成物。

38. エポキシ化合物 (v-1) が、さらにビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、及びそれらの臭素化物型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項35～37のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

39. アクリル樹脂 (v-2) が、水酸基、並びに、グリシジル基及び／又は脂環エポキシ基を有する請求項36～38のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

40. 熱活性化イオン重合触媒 (3) が、請求項4～12に記載された触媒である請求項35～39のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

41. 缶コーティングに使用される請求項35～40のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

42. 請求項35～40のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を基板に塗布し、硬化してなる塗装物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08906

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C0G59/68, C08L63/00, C08L33/14, C09D163/00, C09D133/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C0G59/68-72, C08L63/00-10, C08L33/14,  
C09D163/00-10, C09D133/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 726279, A2 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 14 August, 1996 (14.08.96), Claims & JP, 8-262221, A Claims & US, 5650233, A & US, 5677385, A	1-42
A	EP, 846739, A2 (KANSAI PAINT CO. LTD.), 10 June, 1998 (10.06.98), Claims; page 6, lines 16 to 39; page 17, line 19 to page 24, line 2 & JP, 10-219186, A Claims; Par. Nos. [0081] to [0082] & JP, 11-61034, A Claims; Par. No. [0041] & US, 6015848, A	1-42

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
03 April, 2001 (03.04.01)

Date of mailing of the international search report  
10 April, 2001 (10.04.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/08906

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  Int. Cl. C08G59/68, C08L63/00, C08L33/14, C09D163/00, C09D133/14</p>		
<p>B. 調査を行った分野  調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  Int. Cl. C08G59/68-72, C08L63/00-10, C08L33/14, C09D163/00-10, C09D133/14</p>		
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p>		
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  WPI/L</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 726279, A2 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 14.8月.1996 (14.08.96), クレーム & JP, 8-262221, A, 特許請求の範囲 & US, 5650233, A & US, 5677385, A	1-42
A	EP, 846739, A2 (KANSAI PAINT CO. LTD.), 10.6月.1998 (10.06.98), クレーム, 第6頁第16-39行, 第17頁第19行-第24頁第2行 & JP, 10-219186, A, 特許請求の範囲, [0081]-[0082]段落 & JP, 11-61034, A, 特許請求の範囲, [0041] & US, 6015848, A	1-42
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>		
<p>* 引用文献のカテゴリー  「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの  「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日 03.04.01	国際調査報告の発送日 10.04.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小林 均 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	4J 8016 印

